

Till

Läkare-Föreningen i Upsala

af

Hj. F. Björnström

Anleitung

zur

pathologisch-chemischen Analyse

für

Aerzte und Studirende

von

Dr. Felix Hoppe,

erstem Assistenten am pathologischen Institute und Privat-Docenten an der Universität zu Berlin.

Mit zwanzig Holzschnitten.

Berlin, 1858.

Verlag von August Hirschwald.

69. Unter den Linden (Ecke der Schadowstr.).

Den Herren

E. MITSCHERLICH

Königl. Preuss. Geheimen Medicinal-Rathe und Professor der Chemie

und

C. G. MITSCHERLICH

Professor der Pharmacologie

in tiefster Hochachtung gewidmet

vom

VERFASSER.

Vorrede.

Der an mich ergangenen Aufforderung, eine kurze Anleitung zur pathologisch-chemischen Analyse zu schreiben, habe ich sehr gern Folge geleistet, da das Bedürfniss einer solchen Zusammenstellung bei der Leitung zahlreicher practischer Arbeiten im Laboratorium mir sehr fühlbar geworden war und in den vorhandenen Werken, welche über den obigen Gegenstand handeln, mehre wichtige Methoden noch nicht berührt, oder nur angedeutet waren. Der Umfang dieser Schrift ist trotz aller Bemühung, sie kurz zu fassen, grösser geworden als es in der ursprünglichen Absicht lag. Die Pathologie, obwohl nur als ein specieller Theil der Physiologie aufzufassen, hat so mannigfaltige Processe zu untersuchen,

dass sie durchaus den ganzen Apparat der physiologischen Untersuchungsmethoden zur Analyse der pathologischen Processe bedarf und somit wurde es auch nothwendig, in dieser Anleitung die gesammten physiologisch-chemischen Untersuchungsmethoden kurz zusammen zu stellen, wenn auch der eigentliche Zweck derselben nur der pathologisch-chemischen Analyse galt. Um den Umfang des Buches nicht noch mehr zu erweitern, sind von den qualitativen Prüfungs- und quantitativen Bestimmungsmethoden bei denjenigen Stoffen, wo mehre Methoden bekannt sind, nur diejenigen beschrieben, welche schnell ausgeführt werden können und doch hinlängliche Genauigkeit gewähren. Aus diesem Grunde ist z. B. die Methode der Bestimmung des Harnstoffes nach Heintz und Ragski unerwähnt geblieben, obwohl sie als die genaueste Bestimmungsmethode dieses Körpers allgemein anerkannt ist. Bei der Beschreibung der Eigenschaften einiger weniger Stoffe, welche in kurzer Zeit nicht zu beschaffen waren, ist jedesmal genau die Quelle angeführt, welcher die nöthigen Data entnommen sind; mit Ausnahme dieser Stoffe: Tyrosin (dessen Darstellung auf keine Weise glückte), Inosinsäure, Sarkin, Xanthin, Hypoxanthin, Xanthoglobulin, Cerebrinsäure, Schweisssäure sind alle behandelten Stoffe auf ihr Verhalten im polarisirten Lichte untersucht und ihr Einfluss auf dasselbe

angegeben, wenn sie überhaupt Einfluss zeigten. Von neuen eigenen Prüfungs- und Bestimmungsmethoden sind gegeben: die Bestimmung des Albumin und des Milchzuckergehaltes durch den Polarisationsapparat, Bestimmung des Hämatingehaltes durch die Farbenintensität, Bestimmung des Fibrin, des Gewichtes der nassen rothen Blutzellen, Besimmung des Harnstoffes und Ammoniak in eiweisshaltigen Flüssigkeiten, des Harnstoffes im Harn als Modification von Millon's Verfahren und Prüfung des Harnes u. s. w. auf Gallensäuren. Wenn auch zur Prüfung einiger dieser Methoden nur kurze Zeit gestattet war, so glaube ich mich doch hinlänglich von ihrer Brauchbarkeit überzeugt zu haben.

Unter den Eigenschaften der einzelnen Körper sind die Krystallformen nur im Allgemeinen erwähnt, so weit sie eben Anhaltspunkte zur Erkennung geben können und in Holzschnitten diejenigen Krystallumrisse dargestellt, welche characteristisch sind, wenn auch diese Stoffe noch in vielen andern Formen erscheinen können.

Die Methoden der Untersuchung gasförmiger Bestandtheile des Organismus sind in diese Anleitung nicht aufgenommen; auch die Prüfungsmethoden auf medicamentöse Stoffe sind unerwähnt geblieben; ihre Beifügung würde den Umfang dieser Anleitung verdoppelt haben. Die in vielen Hinsichten gewiss sehr mangelhafte Dar-

stellung, bitte ich, mit Nachsicht zu beurtheilen; hinsichtlich der gegebenen Untersuchungsmethoden kann ich nur strenge Kritik und baldige Verdrängung derselben durch bessere wünschen.

Berlin, den 30. März 1858.

Felix Hoppe.

Inhalt.

Stickstoffhaltige Basen und Amide.

Gepaarte Säuren.

Säuren unbestimmter Constitution.

Kohlehydrate.

Farbstoffe.

Histogene Stoffe.

Schleimstoffe.

Eiweissartige Stoffe.

Zweite Abtheilung.

Methoden der Untersuchung thierischer Flüssigkeiten, Gewebe und Concretionen.

I. Methoden der Messungen.

II. Untersuchung der Aschen.

III. Untersuchung des Harnes.

IV. Methoden der Untersuchung des Blutserum, der Transsudate, Exsudate, des Blutes, Chylus und der Lymphe.

V. Analyse der Secrete.

VI. Analyse der Gewebe und Organe.

VII. Analyse der Concretionen.

Vorbemerkung.

Der Schilderung der einzelnen Methoden zum Nachweis des einen oder anderen Stoffes und zur vollständigen Analyse eines menschlichen oder thierischen Theiles ist zunächst eine kurze Zusammenstellung der charakteristischen Eigenschaften der einzelnen in Betracht gezogenen Stoffe vorausgeschickt. Es blieb dies unvermeidlich, wenn nicht die Fundamente der Methoden, welche eben auf jenen Eigenschaften ruhen, unklar bleiben durften, und schwerlich würde man mit bewusster Sicherheit eine chemische Analyse ausführen können, wenn die Ursachen der Reactionen und die Ursachen, warum man gerade die eine oder andere Operation zur Trennung der Körper gewählt hat, dem Untersuchenden unbekannt wären. Die Methoden der Darstellung der einzelnen Stoffe sind, so weit dieselben nicht zum Nachweis derselben dienen, unerwähnt geblieben, und auch viele theoretisch wichtige Bildungs- und Zersetzungsweisen sind übergangen, da es sich hier nur um diejenigen Eigenschaften, Bildungs- und Zersetzungsprozesse handelte, aus welchen man die An- oder Abwesenheit oder selbst die Quantität eines vorhandenen Stoffes erschliessen darf. Die procentische Zusammensetzung derjenigen Stoffe, für welche bestimmte chemische Formeln existiren, ist so leicht aus den Formeln zu berechnen, dass es rathsam erschien, sie für solche Stoffe nicht anzuführen, während die Formeln für

alle diese Stoffe beigesetzt wurden. Die Atomgewichte, welche zu diesen Formeln gehören, sind die noch fast allgemein gebräuchlichen C = 6, O = 8, N = 14 u. s. w., wenn H = 1 ist.

Ist z. B. die Formel des Harnstoffes $C^2 H^4 N^2 O^2$, so lässt sich hieraus leicht berechnen, wieviel Grammes Stickstoff in 100 Grm. Harnstoff enthalten sind. Das Atomgewicht des Harnstoffes ist nach seiner Formel $= 2 \times 6 + 4 \times 1 + 2 \times 14 + 2 \times 8 = 12 + 4 + 28 + 16 = 60$. Wenn aber 60 Harnstoff 28 Stickstoff enthalten, so enthalten 100 Grm. Harnstoff 46,67 Grm. Stickstoff (60 : 28 = 100 : 46,67).

Da die Gruppirung homologer Reihen und die Darstellung der Atomgruppirung der einzelnen Stoffe nach Typen, z. B. der 1- und 2- und 3-basischen Säuren, der Amide, in einem kleinen scharfen Bilde viele Eigenschaften der einzelnen Stoffe, Verhalten zu Reagentien, Verbindungs- und Zersetzungsweisen zusammenfasst, schien es vortheilhaft, auf diese hypothetische innere Constitution bei mehreren Stoffen kurz einzugehen und die Stoffe hiernach zu ordnen, so gleichgültig auch ein System für den Zweck dieses Abrisses sein mag.

Zum näheren Studium der Eigenschaften der einzelnen Stoffe, welche hier kurz abgehandelt werden, eignen sich besonders folgende Werke:

C. G. Lehmann, Lehrbuch der physiologischen Chemie. 3. Aufl. Leipzig 1853.

L. Gmelin, Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. Heidelberg 1848.

Ch. Gerhardt, Traité de Chimie organique. Paris 1856.

Heintz, Lehrbuch der Zoochemie. Berlin 1853.

Die Krystallformen der einzelnen Stoffe, so weit sie hier von Bedeutung sind, giebt:

O. Funke, Atlas der physiologischen Chemie. 2. Aufl. Leipzig 1857.

Ausführlichere Anleitungen zur qualitativen und quantitativen Untersuchung der anorganischen Bestandtheile, so wie genauere Angaben über dis Eigenschaften der hierhergehörigen anorganisehen Körper geben:

H. Will, Anleitung zur ehemischen Analyse. 4. Aufl. Leipzig und Heidelberg 1857.

R. Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 8. Aufl. Braunschweig 1853.

R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 3. Aufl. Braunsehweig 1855.

Hinsiehtlich der qualitativen und quantitativen Untersuehung der organisehen Stoffe, die hier in Betracht kommen, dient vor Allem:

E. v. Gorup-Besanez, Anleitung zur qualitat. und quantitat. zoochemischen Analyse. 2. Aufl. Nürnberg 1854.

Eine Sehilderung der nöthigen ehemisehen Apparate und Operationen müsste viel allgemein Bekanntes und nur eine sehr detaillirte Auseinandersetzung könnte einigermaassen eine Anleitung zur Erlernung der vielen kleinen Kunstgriffe und Prozeduren geben, welehe man durch kurze Anleitung und Uebung in einem Laboratorium viel besser und schneller erhält. Es wird daher nur eine Beschreibung derjenigen Apparate und des Operirens mit ihnen gegeben, welche nicht allgémein gekannt oder für einige specielle Untersuchungen erforderlieh sind.

Reagentien.

(Fresenius, Anleit. zur qualitat. chem. Analyse. 8. Aufl. S. 20.)

Reinheit der Reagentien ist die erste Bedingung einer ehemisehen Analyse; im Allgemeinen hat man sich durch die Untersuehung der Reagentien zu überzeugen, ob man nicht Stoffe mit denselbeu in die untersuchte Flüssigkeit

bringt, auf welche man prüfen will, welche sich den gesuchten ähnlich verhalten oder auch deren Auffinduug verhindern.

Einen grossen Theil der Reagentien erhält man gegenwärtig in ziemlich sicherem reinen Zustande im Handel; bei diesen sind in der folgenden Reihe keine Prüfungsvorschriften gegeben, von den übrigen dagegen die wichtigsten Prüfungen angegeben. Die mit f. bezeichneten sind in fester Form, die mit l. bezeichneten als Lösung zu bewahren.

Destillirtes Wasser darf beim Verdunsten keinen Rückstand lassen, darf weder durch salpetersaures Silberoxyd, noch durch Chlorbarium, noch durch oxalsaures Ammoniak getrübt werden.

Alkohol und **Weingeist** darf keinen Rückstand beim Verdunsten lassen und etwas eingedampft nicht sauer reagiren.

Aether wie Alkohol zu prüfen.

Chlorwasserstoffsäure sei farblos; beim Verdunsten ohne Rückstand; darf Indigolösung beim Kochen nicht entfärben und mit Chlorbarium versetzt keinen Niederschlag geben, der beim Verdünnen mit Wasser unlöslich wäre.

Salpetersäure sei farblos, beim Verdampfen ohne Rückstand, darf mit salpetersaurem Baryt keinen in Wasser unlöslichen und mit salpetersaurem Silberoxyd überhaupt keinen Niederschlag geben.

Rauchende Salpetersäure.

Schwefelsäure sei farblos, darf etwas Indigolösung beim Kochen nicht entfärben, kein Arsen enthalten (Probe im Marshschen Apparat, siehe unten Arsen), darf beim Verdünnen mit 4 bis 5 Theilen Weingeist keine Trübung zeigen.

Essigsäure (oder *Acetum concentratum*) sei farblos, ohne Rückstand beim Verdampfen, darf durch Schwefelwasserstoff, Silber oder Barytlösung nicht getrübt werden.

Jodlösung 1) in Wasser,
2) in Alkohol.

Chlorwasser, im Dunkeln aufzubewahren; muss stark nach Chlor riechen.

Wässerige Ammoniaklösung sei klar, farblos, ohne Rückstand beim Verdampfen, darf durch Kalkwasser nicht getrübt werden.

Kohlensaures Ammoniak (l.) darf beim Erhitzen keinen Rückstand hinterlassen; nach vorsichtigem Uebersättigen mit Salpetersäure durch Silber- und Barytlösung nicht getrübt werden.

Chlorammonium (f. und l.) muss beim Erhitzen vollständig sublimiren, die Lösung muss neutral sein.

Schwefelammonium (l.) sei farblos oder gelb, klar, darf durch Kalkwasser nicht getrübt werden.

Oxalsaures Ammoniak (l.).

Aetzkali, Aetznatron (f. und l.). Die Laugen dürfen beim vorsichtigen Neutralisiren und Ansäuren mit Salpetersäure nicht stark brausen, und die saure Flüssigkeit darf keinen Niederschlag mit Barytsalzen geben. Sie enthalten meist etwas Thonerde und Kieselsäure. (Reinigung derselben Fresenius, qualitative Analyse. 8. Aufl. S. 34.)

Salpetersaures Kali (f.) darf, in Wasser gelöst, von Chlorbaryumlösung nicht getrübt werden.

Kohlensaures Natron (f. und l.). Die Lösung darf nach Uebersättigen mit Salpetersäure weder durch Baryt-, noch durch Silberlösung getrübt werden, noch mit Salpetersäure und molybdänsaurem Ammoniak gekocht gelbe Färbung geben. Die Lösung mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne verdunstet, der Rückstand erhitzt, muss sich vollständig wieder in Wasser lösen.

Chlornatrium, concentrirte Steinsalzlösung.

Schwefelsaures Natron, concentrirte Lösung.

Phosphorsaures Natron (l.) darf weder mit Ammoniak erwärmt, noch mit Salpetersäure sauer gemacht und mit Baryt- oder Silberlösung versetzt Niederschläge geben.

Essigsaures Natron (l.) darf, zu einer Mischung von molybdänsaurem Ammoniak und Salpetersäure gesetzt, beim Kochen keine Gelbfärbung veranlassen.

Aetzbaryt (f. und l.). Das Barytwasser soll, durch Schwefelsäure gefällt, filtrirt, das Filtrat im Platintiegel verdampft, keinen Rückstand geben.

Kohlensaurer Baryt (f.) Die Lösung in Salzsäure, wie Aetzbaryt.

Chlorbaryum (l.).

Salpetersaurer Baryt (f. und l.). Beide wie Aetzbaryt.

Aetzkalk (f.).

Natronkalk (f.) gut luftdicht zu verwahren.

Marmorstücke (oder geschlämmte Kreide).

Chlorcalcium (f. und l.). Die Lösung muss vollständig neutral sein.

Schwefelsaurer Kalk (f.) darf beim Schütteln mit 80procentigem Alkohol an diesen keine Stoffe abgeben.

Schwefelsaure Magnesia (l.).

Metantimonsaures Kali (f.).

Neutrales chromsaures Kali, concentr. Lösung

Schwefelsaures Eisenoxydul (f.).

Eisenchlorid (l.). Die Lösung soll, mit einem Tropfen Ammoniak versetzt, einen beim Umschütteln nicht verschwindenden Niederschlag geben.

Manganhyperoxyd, Braunstein (f.).

Zink, Metall, soll frei von Arsen sein. (Probe im Marshschen Apparat.)

Chlorzink (f.) soll vollkommen neutral sein. Luftdicht zu verwahren.

Schwefelsaures Kupferoxyd (l.) soll, schwach mit Salzsäure angesäuert, mit Schwefelwasserstoff vollständig gefällt, filtrirt ein Filtrat geben, das sehr wenig oder gar nicht von Schwefelammonium geschwärzt wird.

Neutrales essigsaures Bleioxyd (l.) reagirt sauer.

Basisch-essigsaures Bleioxyd (l.).

Bleioxyd (f).

Salpetersaures Quecksilberoxydul (l.), mit etwas metallischem Quecksilber in Berührung zu lassen bei der Aufbewahrung.

Salpetersaures Quecksilberoxyd (l.) darf durch Chlornatriumlösung nicht getrübt werden.

Quecksilberchlorid (l.).

Salpetersaures Silberoxyd (l.). Die Lösung ist im Dunkeln aufzubewahren; sie soll nach Ausfällen des Silbers mittelst Salzsäure und Filtriren eine Flüssigkeit geben, welche weder von Schwefelwasserstoff gefällt wird, noch beim Verdampfen einen Rückstand lässt.

Platinchlorid (l.). Die wässerige Lösung soll eingedampft im Wasserbade einen in Wasser wieder vollständig löslichen Rückstand lassen.

Molybdänsaures Ammoniak (l.) darf, mit Salzsäure oder Salpetersäure gekocht, nicht gelb werden.

Ferrocyankalium (l.).

Ferridcyankalium (f.).

Schwefelcyankalium (f.).

Nitroprussidnatrium (f.).

Erste Abtheilung.

Charakteristische Eigenschaften und Methoden des Nachweises der einzelnen anorganischen und organischen Stoffe.

I. Anorganische Stoffe.

§. 1.

Verhalten der Alkalisalze.

Kalium (K). Kalisalze sind in der Rothglühhitze nicht flüchtig. Ihre Lösungen geben:

1) Mit einigen Tropfen Platinchlorid (und nöthigenfalls ein paar Tropfen Salzsäure) versetzt, einen feinen orangegelben krystallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid ($K Cl, Pt Cl^2$), der in Wasser schwer, in Weingeist noch schwerer, in Säuren leichter löslich ist.

2) Mit Weinsäure eiuen krystallinischen weissen Niederschlag von doppeltweinsaurem Kali ($C^8 H^4 O^{10}, HO, KO$), wenn diese Lösungen ziemlich neutral oder von organischen Säuren sauer sind. Das doppeltweinsaure Kali löst sich in 180 Theilen kalten Wassers, ist also die Lösung sehr verdünnt, so entsteht kein Niederschlag. Beim Umschütteln entsteht der Niederschlag schneller, als in der Ruhe. Abfiltrirt liefert er beim Glühen eine Kohle, welche feuchtes rothes Lakmuspapier blau färbt.

3) Reine Kalisalze geben der Spiritusflamme eine violette Färbung.

Nachweis. Um Spuren von Kalisalzen nachzuweisen, versetzt man ihre möglichst wenig verdünnte Lösung mit einigen Tropfen Platinchlorid und Salzsäure, dampft das Gemisch in einem Porcellanschälchen auf dem Wasserbade zur Trockne ein, übergiesst den Rückstand mit schwachem Weingeist, ein bleibender gelber, fein krystallinischer (Octaëder) Rückstand ist Kaliumplatinchlorid (oder Ammoniumplatinchlorid).

Natrium (Na). Die Natronsalze sind in der Rothglühhitze nicht flüchtig.

Die Lösungen der Natronsalze werden weder durch Platinchlorid, noch durch Weinsäure gefällt.

Ein reines Natronsalz oder ein natronhaltiges Salzgemenge mit dem feuchten Platindraht in die äussere Spiritusflamme gebracht, färbt dieselbe gelb.

Eine frischbereitete Lösung von metantimonsaurem Kali (KO, SbO^5) giebt in nicht sehr verdünnten neutralen oder schwach alkalischen Lösungen von Natronsalzen einen weissen krystallinischen Niederschlag von antimonsaurem Natron (NaO, SbO^5). Dieser Niederschlag löst sich in 300 bis 400 Theilen kalten, leichter in heissem Wasser.

Der Nachweis gelingt am besten durch die Färbung der Spiritusflamme.

Ammonium (NH^4). Die Ammoniaksalze sind bereits unter oder in der Rothglühhitze flüchtig.

1) Durch Platinchlorid und ein wenig Salzsäure werden die Ammoniumoxydsalze eben so gefällt, wie die Kalisalze. Der entstehende krystallinische (Octaëder) hellgelbe Niederschlag, Ammoniumplatinchlorid (NH^4Cl, $PtCl^2$), ist schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, leichter in Säuren löslich. (Es ist daher Ueberschuss von Salzsäure bei der Fällung zu vermeiden.)

Um Spuren von Ammoniak nachzuweisen, verfährt man, wie es zum Nachweis des Kalium angegeben ist.

2) Ammoniaksalze werden durch Weinsäure unter denselben Verhältnissen gefällt, wie Kalisalze; der Niederschlag ($C^8H^4O^{10}, HO, NH^4O$) liefert beim Glühen eine Kohle, welche mit Wasser befeuchtet rothes Lakmuspapier nicht blau färbt.

3) Mit Aetznatron, Aetzkali, Aetzkalk oder Natronkalk erhitzt, entwickeln die Ammoniumoxydsalze Ammoniakgas (NH^3), welches mit Salz- oder Salpetersäuredampf vermischt (ein Tropfen Salzsäure am Glasstabe übergehalten) weisse Nebel von Chlorammonium oder salpetersaurem Ammoniumoxyd bildet, rothes feuchtes Lakmuspapier blau, Curcumapapier braun, Hämatoxylinlösung schön dunkelroth färbt und durch seinen Geruch leicht kenntlich ist.

4) Durch stark oxydirend wirkende Substanzen, z. B. Chlor, unterchlorigsaures Natron, Chlorkalk, salpetrige Säure u. s. w., wird Ammoniakgas, so wie einige Ammoniumoxydsalze, in Stickstoff und Salzsäure, resp. Wasser. zerlegt.

5) Möglichst wenig saure Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird durch freies Ammoniak braun, schwache Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd dunkelblau, Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul braun gefärbt.

Nachweis. Je nach den Umständen wird man lieber die eine oder andere Reaction zum Nachweise benutzen. Die Reactionen 1. und 3. zusammengenommen, sind die gewöhnlichen und geben volle Sicherheit.

§. 2.

Alkalische Erden und deren Salze.

Calcium (Ca). Der Kalk und seine Salze sind nicht flüchtig. Lösungen von Kalksalzen werden gefällt:

1) Durch Oxalsäure oder oxalsaures Ammoniak, in neutralen, alkalischen oder essigsauren Lösungen. Der

weisse, äusserst feine, zuweilen schwer filtrirbare Niederschlag, Oxalsaurer Kalk (C^4O^6, 2 CaO + 2 aq), ist unlöslich in Wasser oder Alkohol, wird beim vorsichtigen Glühen in kohlensauren, beim heftigen Glühen in Aetzkalk verwandelt.

2) Durch einfach kohlensaure Alkalien in neutraler oder alkalischer Lösung. Der feine weisse Niederschlag ist leicht löslich in Säuren, selbst in kohlensäurehaltigem Wasser etwas löslich. Doppeltkohlensaure Alkalien fällen Kalksalze nicht, dagegen entsteht ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk beim Kochen der Mischung.

3) Durch phosphorsaures Natron in neutraler oder alkalischer Lösung. Der weisse flockige, gallertartige Niederschlag, phosphorsaurer Kalk (PO^5, 3 CaO), ist leicht löslich in Säuren, nicht in Alkalilösungen.

4) Durch Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze in nicht zu verdünnten wässrigen, vollständig in weingeistigen Lösungen. Der weisse, bald krystallinisch werdende Niederschlag, schwefelsaurer Kalk (S^2O^6, 2 CaO + 4 HO) ist löslich in 400 bis 500 Theilen Wasser, etwas leichter in Säuren, unlöslich in Alkohol.

5) Die in Alkohol löslichen Kalksalze färben die Spiritusflamme gelbroth.

Magnesium (Mg). Die Salze der Magnesia sind nicht flüchtig beim Glühen. Ihre Lösungen werden durch oxalsaure oder schwefelsaure Salze nicht gefällt, dagegen treten Fällungen ein:

1) Durch phosphorsaures Natron in neutraler oder alkalischer concentrirter Lösung bei Abwesenheit von Ammoniakverbindungen. Der weisse Niederschlag, phosphorsaure Magnesia (PO^5, HO, 2MgO + 7aq), ist leicht löslich in Säuren.

2) Durch freies Ammoniak und phosphorsaures Natron als allmälig entstehender, krystallinischer, in reinem Wasser wenig, in Säuren, auch in Essigsäure leicht

löslicher, in ammoniakhaltendem Wasser unlöslicher weisser Niederschlag, phosphorsaure Magnesia-Ammoniak (Triplephosphat) (PO^5, NH^4O, $2MgO$).

3) Durch kohlensaures Natron in neutraler oder alkalischer Lösung bei Abwesenheit von Ammoniak und seinen Verbindungen. Die Fällung ist nur durch Kochen des Gemisches vollständig zu erhalten. Der weisse gallertartige Niederschlag ist basisch-kohlensaure Magnesia ($3(MgO, CO^2) + MgO, HO$).

Bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Ammoniaksalzen, z. B. Chlorammonium, entsteht in Lösungen von Magnesiasalzen durch kohlensaure fixe Alkalien kein Niederschlag. Doppeltkohlensaure Alkalien fällen Magnesiasalze gar nicht. Durch einfachkohlensaures Ammoniak werden Magnesiasalze höchstens theilweise gefällt.

4) Durch Aetzkali, Natron, Kalk- oder Barytwasser bei Abwesenheit von Ammoniak. Der weisse Niederschlag besteht aus Magnesiahydrat (MgO, HO). Der Niederschlag löst sich in Aetzammoniak.

§. 3.

Eisen- und Manganverbindungen.

Eisen (Fe). Die Verbindungen des Eisens lassen beim Glühen das Eisen als Oxydul oder Oxyd oder als Salz zurück.

A. Die Lösungen, welche Eisenoxydul enthalten, werden gefällt:

1) Durch ätzende Alkalien flockig, weiss (Eisenoxydulhydrat); der Niederschlag wird schnell grün, endlich rothbraun (Eisenoxydhydrat). Ebenso durch kohlensaure Alkalien.

2) Durch Schwefelammonium in neutraler Lösung als flockiger schwarzer Niederschlag, der sich beim Erwärmen vollständig absetzt. Ist sehr wenig Eisen in Lösung,

so entsteht zuerst nur eine grüne Färbung der Flüssigkeit, welche sich beim Stehen und Erwärmen in schwarzen Flocken absetzt. Dieser Niederschlag, Schwefeleisen (FeS), ist leicht zersetzbar durch Mineralsäuren, wird an der Luft roth, durch Oxydation zu basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd. Das Schwefeleisen ist unlöslich in Schwefelammonium.

3) Durch Ferrocyankalium in neutraler oder salzsaurer Lösung; der weisse Niederschlag (2 Cfy, Fe^3K) wird an der Luft oder durch Oxydationsmittel schnell zu Berlinerblau (3 Cfy, 4 Fe) oxydirt.

4) Durch Ferridcyankalium in neutraler oder salzsaurer Lösung. Der blaue Niederschlag ist = 2 Cfy, 3 Fe.

Die Eisenoxydulverbindungen werden allmälig beim Stehen an der Luft, schnell durch Erwärmen mit Salpetersäure in Eisenoxydverbindungen übergeführt.

B. Die Lösungen des Eisens, welche dasselbe als Eisenoxyd enthalten, werden gefällt:

1) Durch ätzende Alkalien oder kohlensaure Alkalien. Der flockige, rothbraune, gallertartige Niederschlag enthält Alkali und besteht im Uebrigen aus Eisenoxydhydrat (Fe^2O^3, 2 HO), ist unlöslich im überschüssigen Alkali, giebt beim Erhitzen das Wasser her und wird Eisenoxyd, welches feuerbeständig ist.

Befindet sich Weinsäure in Lösung, so tritt diese obige Fällung durch Alkalien nicht ein.

2) Durch Schwefelammonium in neutraler oder alkalischer Lösung (auch bei Gegenwart von Weinsäure). Der schwarze Niederschlag (grüne Färbung bei starker Verdünnung) besteht aus Schwefeleisen (FeS); es wird daher etwas Schwefel zugleich abgeschieden, da der zugehörige Wasserstoff das Oxyd zu Oxydul reducirt.

3) Durch Ferrocyankalium in neutraler oder salzsaurer Lösung. Der blaue Niederschlag, Berlinerblau (3 Cfy,

4Fe), wird von Aetzkali in Eisenoxydhydrat und Ferrocyanalkalimetall zerlegt.

4) Durch Gallustinctur in neutraler Lösung blauschwarz (Dinte).

5) Durch phosphorsaures Natron in neutraler oder essigsaurer Lösung. Der gelblichweisse, flockige Niederschlag, phosphorsaures Eisenoxyd (PO^5, Fe^2O^3), ist unlöslich in Essigsäure, etwas löslich in überschüssigem Ammoniak, phosphorsaurem Natron und essigsaurem Eisenoxyd.

6) Durch bernsteinsaures oder benzoësaures Ammoniak in neutraler Lösung vollständig. Der rothbraune Niederschlag ist bernsteinsaures oder benzoësaures Eisenoxyd.

7) Durch Digeriren mit kohlensauren alkalischen Erden. Der Niederschlag ist Eisenoxydhydrat.

Durch Schwefelcyankalium werden selbst sehr verdünnte Lösungen von Eisenoxyd schön blutroth gefärbt, wenn die Lösung neutral oder sauer ist.

Schwefelwasserstoff fällt Eisen aus seinen Lösungen in verdünnten Mineralsäuren nicht, reducirt aber das Oxyd zu Oxydul.

Mangan (Mn). Das Mangan ist feuerbeständig. In der salzsauren Lösung ist es stets als Oxydul enthalten. Seine Oxydullösungen werden gefällt:

1) Durch Aetzalkalien. Durch Kali oder Natron als weisses Oxydulhydrat, welches an der Luft schnell in braunes Oxydhydrat übergeht. — Durch Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniaksalzen und Abschluss der Luft gar nicht; bei Luftzutritt allmälig vollständig als Oxydhydrat.

2) Durch Schwefelammonium. Der oft allmälig entstehende gelbe oder fleischrothe Niederschlag, Schwefelmangan (Mn S), ist unlöslich in überschüssigem Schwefelammonium, wird an der Luft braun und hat sich dann in Oxydhydrat umgewandelt.

3) Durch kohlensaure oder phosphorsaure Alkalien weiss. Dagegen werden sie durch kohlensaure alkalische Erden nicht gefällt.

Proben auf Mangan.

1) Salpetersäure mit etwas Mennige oder Bleihyperoxyd erhitzt giebt mit einer Probe einer Manganverbindung eine intensiv purpurrothe Färbung (durch Bildung von Uebermangansäure, Mn^2O^7).

2) Eine Probe einer auf Mangan zu prüfenden Substanz mit überschüssigem verwitterten kohlensauren Natron und etwas Salpeter auf dem Platinblech geglüht giebt eine hellgrüne geschmolzene Masse (Mangansaures Alkali).

3) Eine Probe einer auf Mangan zu prüfenden Substsnz mit etwas Phosphorsäure und Salpeter im Porcellantiegel stark erhitzt giebt eine schön violette geschmolzene Masse von phosphorsaurem Manganoxyd.

§. 4.

Verbindungen des Kupfer, Blei, Arsen.

Kupfer (Cu). Die Oxyde und Salze des Kupfers färben die Weingeistflamme grün. Das Kupfer ist feuerbeständig.

In Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäue wird Kupfer auch in der Wärme nur langsam gelöst. Seine Lösung in verdünnten Mineralsäuren wird gefällt:

1) Durch Aetzkali oder Natron in der Kälte als gelatinöses, flockiges, schön blaues Kupferoxydhydrat (CuO, HO). Der Niederschlag ist unlöslich im Ueberschusse des Alkali; entsteht aber nicht bei Gegenwart von viel Ammoniak, Leucin, Glycin, Zucker, Weinsäure, Kohlensäure u. s. w. Das Oxydhydrat verwandelt sich beim Kochen in schwarzes, feinflockiges oder pulveriges Oxyd (CuO).

2) Durch Schwefelwasserstoff als schwarzes (oder braunes), flockiges, in Wasser oder Schwefelkalium unlösliches, in Schwefelammonium ein wenig lösliches Schwefelkupfer (Cu S).

3) Durch kohlensaures Natron als grünlich-blaues, basisch-kohlensaures Kupferoxyd ($CuOCO^2 + CuO, HO$).

4) Durch Ferrocyankalium als kapuzinerbraunes Ferrocyankupfer (Cfy, 2 Cu); (in sehr verdünnten Lösungen entsteht nur braune Färbung derselben).

5) Durch metallisches Eisen als metallisches Kupfer, welches das eingestellte Eisen als cohärente Schicht überzieht.

Aetzammoniak oder kohlensaures Ammoniak bewirken in den neutralen oder sauren Lösungen zunächst einen Niederschlag, beim Zusatz im Ueberschuss eine noch bei sehr geringem Kupfergehalte bemerkbare blaue Färbung der wieder klar gewordenen Flüssigkeit durch gelöstes Kupferoxyd-Ammoniak (NH^3, CuO).

Blei (Pb). Die Bleiverbindungen sind nicht flüchtig, bleiben beim Glühen entweder unzersetzt oder zerfallen, indem sie Bleioxyd oder Blei hinterlassen.

In den Lösungen des Bleies bringen Niederschläge hervor:

1) Kali oder Natron oder Ammoniak. Der Niederschlag, ein sehr basisches Bleisalz, ist löslich in viel Kali, besonders in der Wärme, unlöslich in Ammoniak.

2) Schwefelwasserstoff. Der schwarze oder braune flockige Niederschlag, Schwefelblei (Pb S), ist unlöslich in Schwefelalkalimetallen, auch in Schwefelammonium, Aetzalkalien und verdünnten Säuren. In heisser concentrirter Salpetersäure wird er als salpetersaures Bleioxyd gelöst. Bei Gegenwart von viel Salzsäure entsteht durch Schwefelwasserstoff ein rothbrauner Niederschlag (Doppelverbindung).

3) Kohlensaures Kali. Der schneeweisse, fein pulverige, in Wasser unlösliche Niederschlag ist kohlensaures Bleioxyd.

4) Schwefelsäure. Der feine weisse Niederschlag ist schwefelsaures Bleioxyd, ein wenig löslich in Wasser oder Salpetersäure oder Kalilauge, weniger in verdünnter Schwefelsäure. In sehr verdünnten Lösungen entsteht dieser Niederschlag erst nach einiger Zeit.

5) Salzsäure. Der weisse, käsige, später krystallinische Niederschlag, wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Weingeist, leichter löslich in heissem Wasser, ist Chlorblei (PbCl), und wird durch Ammoniak in gleichfalls unlösliches weisses Bleioxyd, in Verbindung mit Chlorblei (3PbO, PbCl, HO), verwandelt.

6) Chromsaures Kali. Der gelbe Niederschlag, chromsaures Bleioxyd, ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Salpetersäure, leicht löslich in Aetzkali.

Trennung und Nachweis. Um in organischen Substanzen Blei nachzuweisen, trocknet man dieselben bei 100 bis 130°, pulverisirt oder zerkleinert den Rückstand möglichst fein, mischt das Pulver mit einem gleichen Theile kohlensauren Natron und Salpeter und trägt das Gemisch in einzelnen Portionen in schmelzenden Salpeter (in einer ächten Porcellanschale) ein. Die grau, gelb oder weiss gewordene geschmolzene Masse lässt man erkalten, löst in heissem Wasser und lässt, ohne vorher zu filtriren, längere Zeit einen Strom von Schwefelwasserstoff hindurchgehen und längere Zeit stehen. Hat sich ein schwarzer Niederschlag gebildet, so filtrirt man ihn ab, löst in heisser Salpetersäure, verdünnt etwas mit Wasser und fügt ein wenig Schwefelsäure hinzu, ein entstehender weisser Niederschlag ist schwefelsaures Bleioxyd, welches abfiltrirt, durch Schwefelammonium in Schwefelblei verwandelt und dann wieder in Salpetersäure gelöst werden kann.

Arsen. Das Arsen, so wie viele seiner Verbindungen, sind flüchtig. Eine Arsenverbindnng mit Kohle geglüht lässt Arsen sich verflüchtigen; beim Erhitzen organischer Stoffe mit Arsen oder seinen Oxyden können sich Verbindungen von organischen Körpern mit Arsen verflüchtigen. Die Arsenverbindungen werden durch concentrirte Salpetersäure beim Kochen oder durch Chlor beim Erwärmen zerlegt, unter Bildung von Arsensäure (AsO^5, 3HO). Durch Wasserstoff im *status nascens* wird Arsensäure, so wie alle Arsenverbindungen, in Arsenwasserstoff (AsH^3) übergeführt. Die Arsensänre, so wie die arsenige Säure (AsO^3, 2HO), werden aus ihren mit Salzsäure angesäuerten Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt, die erstere als Arsensulfid (AsS^5), die zweite als Arsensulfür (AsS^3). Beide Niederschläge sind gelb; der erstere fällt nur beim Erwärmen der Lösung auf 60° bis 70° schnell nieder, in der Kälte nur allmälig. Beide Niederschläge sind leicht löslich in ätzenden Alkalien, auch Ammoniak, Schwefelkalium, Schwefelammonium oder Salpetersäure, unlöslich in Salzsäure.

Die neutrale Lösung der Arsensäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd (AsO^5, 3AgO). Die neutrale Lösung der arsenigen Säure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd (AsO^3, 2AgO).

Die neutralen Lösungen der Arsensäure oder arsenigen Säure werden noch gefällt:

1) Durch Kalkwasser weiss.

2) Durch schwefelsaures Kupferoxyd blaugrün.

3) Durch Eisenoxyd- oder Bleioxyd- oder Uranoxydsalze weiss oder gelblichweiss.

Die Niederschläge durch Kalkwasser oder Kupfer- oder Silberlösung sind leicht löslich in Ammoniak oder Salmiak oder Salpetersäure.

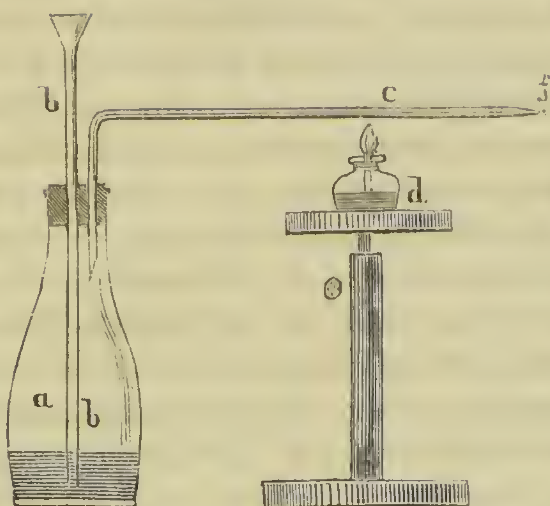
Trennung und Nachweis.*) Die auf Arsen zu prüfende Substanz wird zerkleinert mit verdünnter Salzsäure im Wasserbade erhitzt und nach und nach in einzelnen Portionen so lange chlorsaures Kali eingetragen, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden ist, dann erhitzt man noch einige Zeit, lässt erkalten, filtrirt und wäscht das Ungelöste mit heissem Wasser aus. Die Filtrate concentrirt man auf dem Wasserbade möglichst, doch so, dass das Ganze noch flüssig bleibt, leitet durch die noch etwa auf 70° erhitzte Flüssigkeit einen anhaltenden Strom Schwefelwasserstoff und lässt dann noch 24 Stunden stehen. Hat sich ein Niederschlag gebildet, so wird dieser abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, dann in Ammoniak gelöst, die Lösung im Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit reiner rauchender Salpetersäure erwärmt bis zur Lösung, dann mit Natronlauge und kohlensaurem Natron übersättigt, abgedampft und die rückständige Masse im Porcellantiegel vorsichtig geschmolzen. Die geschmolzene Masse kann jetzt mit salpetersaurem Silberoxyd auf Arsensäure geprüft werden oder, mit concentrirter Schwefelsäure übersättigt, bis zur Verjagung der Salpetersäure erhitzt und die erkaltete Flüssigkeit im Marshschen Apparate weiter geprüft werden.

Untersuchung auf Arsen im Marshschen Apparate.

Der Marshsche Apparat in der einfachsten Form besteht aus einer Entwickelungsflasche, einer Trichterröhre, einer knieförmigen Röhre von schwerschmelzbarem Glase, am Ende in eine feine Spitze ausgezogen, und einem doppelt durchbohrten Korke, in dessen Bohrungen beide Röhren eingepasst sind. *(Fig. 1.)* Man bringt in die Flasche Stückchen

*) H. Will, Anleitung etc. 4. Aufl. S. 296.

Fig. 1.



gereinigtes Zink und giesst darauf eine Mischung von etwa 8 Theilen Wasser auf 1 Theil Schwefelsäure. Wenn die Entwickelung des Wasserstoffs einige Zeit gedauert hat, und man sicher zu sein glaubt, dass fast alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, so zündet man an der Spitze der Röhre *f* das Gas an und hält schräg, fast horizontal eine Porcellanplatte gegen die Flamme; zeigen sich bei längerer Einwirkung der Flamme auf das Porcellan keine braunen oder schwarzen Flecke, so sind Zink und Schwefelsäure frei von Arsen, und man kann nun durch die Trichterröhre *bb* die Lösung der auf Arsen zu prüfenden Substanz in einzelnen Portionen eintragen, nachdem man vorher die Flamme des Gases durch momentanes Verschliessen der Ausströmungsöffnung verlöscht hat. Man kann jetzt durch vorsichtiges Erhitzen der Mitte der Röhre *c* und ausserdem durch Prüfung mit Porcellan in der Flamme am ausgezogenen Ende der Röhre die An- oder Abwesenheit des Arsen bestimmen. Ist Arsen vorhanden, so giebt die alsdann weisslich brennende Flamme des Arsenwasserstoffes auf dem Porcellan einen dünnen braunen oder schwarzen metallisch glänzenden Beschlag, und eben so wird der Arsenwasserstoff beim Durchströmen durch den erhitzten Theil der Röhre zu Arsen reducirt, welches sich als grauschwarzer Metallspiegel im kälteren Theil der Röhre niederschlägt.

Zur Unterscheidung von dem ähnlich sich verhaltenden Antimon würden die gebildeten Metallspiegel in der nach dem obigen Versuch abgeschnittenen Glasröhre oder auf der Porcellanfläche noch zu untersuchen sein:

1) Man bringt die Porcellanplatte unter eine Glocke, unter der sich ein Gefäss mit einer Mischung von Chlorkalk und verdünnter Schwefelsäure befindet, und lässt sie hier so lange, bis die Metallspiegel verschwunden sind. Bringt man dann auf die Stelle, wo der Spiegel sich befand, einen Tropfen salpetersaures Silberoxyd, so erhält man einen rothen Niederschlag, wenn der Fleck aus Arsen bestand

2) Man löst den Fleck unter Erwärmung in einem Tropfen Salpetersäure, fügt einen Tropfen Silberlösung hinzu und bringt in die Nähe, mit Vermeidung des Zusammenfliessens, einen Tropfen Ammoniak; bildet sich sogleich oder nach einiger Zeit ein gelber oder rother Niederschlag, so bestand der Metallspiegel aus Arsen. *)

§. 5.

Verhalten der Verbindungen von Schwefel, Phosphor, Silicium.

Schwefelwasserstoff (SH). Eigenschaften. Farbloses, nach faulen Eiern (d. h. nach Schwefelwasserstoff) riechendes, von Wasser ziemlich reichlich absorbirtes Gas; färbt blaues Lakmuspapier roth, an der Luft getrocknet, wird dies wieder blau. Es brennt mit bläulicher Flamme, wird durch schwefelige Säure, Ozon, Chlor u. s. w. zu Wasser oder Salzsäure oxydirt unter Abscheidung von Schwefel.

In der wässerigen Lösung bringen unter Anderen Niederschläge hervor:

1) Salpetersaures Silberoxyd einen schwarzen, flockigen, in Wasser oder verdünnten Säuren oder Alkalien unlöslichen Niederschlag von Schwefelsilber (AgS).

---

*) Hinsichtlich der weiteren Details finden sich noch vorzügliche Vorschriften in Fresenius, qualitat. chem. Anal. 8. Aufl. S. 106 und 244.

2) Essigsaures Bleioxyd einen schwarzen oder braunen, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien unlöslichen Niederschlag von Schwefelblei.

Der Schwefelwasserstoff verbindet sich mit Alkalien oder alkalischen Erden zu in Wasser löslichen Schwefelmetallen, durch deren Lösung sämmtliche Salze der übrigen Metalle gefällt (einige im Ueberschusse wieder gelöst) werden.

Die Lösungen dieser Schwefelmetalle geben mit etwas Nitroprussidnatrium versetzt eine schön violette Färbung, auch bei Gegenwart von freiem Schwefelwasserstoff, aber der freie Schwefelwasserstoff für sich giebt mit Nitroprussidnatrium diese Reaction nicht.

Nachweis. Der Schwefelwasserstoff ist flüchtig, die zu untersuchende Substanz muss also bis zur Prüfung verschlossen aufbewahrt sein. Er bildet sich bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Substanzen, man darf also auf Schwefelwasserstoff zu untersuchende Flüssigkeiten nicht den Bedingungen der Fäulniss aussetzen, sie stets ganz frisch untersuchen.

Der Geruch des Schwefelwasserstoffes lässt selbst sehr geringe Spuren davon entdecken.

Hängt man über eine freien Schwefelwasserstoff enthaltende Flüssigkeit einen feuchten Streifen Papier, der mit einer Bleizuckerlösung getränkt ist, so nimmt dies Papier binnen Kurzem braune oder graue Färbung an. Dieselbe Farbe erhält das Papier beim Eintauchen in die Flüssigkeit; ebenso wird eine blanke Silberfläche schnell braun oder schwarz beim Aufhängen über oder Eintauchen in die Flüssigkeit.

Der an Alkalien gebundene Schwefelwasserstoff kann entweder durch Zufügung einer verdünnten Säure in Freiheit gesetzt oder die Schwefelmetallösung direct mit Silberblech, Blei- oder Silberlösung oder Nitroprussidnatrium untersucht werden.

Schwefelsäure (S^2O^6, 2HO). Eigenschaften. Farblose, unter 300° nicht flüchtige, mit Wasser, Alkohol, Aether in jedem Verhältniss mischbare Flüssigkeit. Sie ist zweibasisch und eine der stärksten Säuren, treibt alle flüchtigen Säuren aus ihren Verbindungen beim Erwärmen aus.

Die neutralen schwefelsauren Salze sind unlöslich in Alkohol; beim heftigen Glühen mit Kohle werden sie zu Schwefelmetallen reducirt (Entwickelung von SH beim Uebergiessen mit verdünnten Säuren nach dem Erkalten).

Die Lösungen, welche Schwefelsäure enthalten, werden gefällt:

1) Durch Lösung von Chlorbaryum oder salpetersaurem Baryt. Der weisse, äusserst feine Niederschlag, schwefelsaurer Baryt (2BaO, S^2O^6), ist unlöslich in Wasser oder Säuren, läuft leicht durch das Filter, wenn die Flüssigkeit mit ihm nicht stehen gelassen, erwärmt und mit Chlorammonium versetzt wird.*)

2) Durch essigsaures Bleioxyd. Der weisse Niederschlag ist sehr wenig löslich in Säuren oder Wasser.

Zum Nachweis dient vor Allem das Verhalten zu Barytsalzen.

Phosphorsäure (PO^5,3HO). Eigenschaften. Nicht flüchtige, farblose, schwache Säure, die selbst durch mehrere organische Säuren aus ihren Verbindungen ausgetrieben wird. In der Glühhitze treibt sie bei Abwesenheit von Kohle andere flüchtige Säuren aus ihren Verbindungen aus.

Ihre Verbindungen mit Alkalien sind fast alle löslich in Wasser; das sogenannte saure phosphorsaure Natron (PO^5, 2HO, NaO) reagirt sauer, ist unlöslich in Alkohol.

---

*) Nicht verdünnte, stark mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzte Lösungen geben mit concentrirter Chlorbaryumlösung einen krystallinischen, weissen Niederschlag, der sich bei Wasserzusatz löst.

Die Verbindung $PO^5, HO, 2NaO$, das gewöhnliche, sog. neutrale phosphorsaure Natron, reagirt alkalisch.

Die Verbindungen der Phosphorsäure mit alkalischen Erden oder mit diesen und Ammoniak sind fast unlöslich in Wasser, etwas löslicher in kohlensäurereichem Wasser, unlöslich in Ammoniak, leicht löslich in Mineralsäuren, auch in Essigsäure.

Die 2 Atome feuerbeständiger Basis enthaltenden Salze werden durch Glühen in pyrophosphorsaure Salze verwandelt, z. B. $PO^5, 2MgO, HO$ giebt $PO^5, 2MgO$, ebenso $PO^5, 2MgO, NH^4O$ giebt $PO^5, 2MgO$.

Wässerige Lösungen, welche Phosphorsäure enthalten, werden gefällt:

1) Durch Chlorbaryum oder Chlorcalcium und Ammoniak; der weisse, flockige Niederschlag, phosphorsaurer Baryt oder Kalk ($PO^5, 3BaO$ oder $PO^5, 3CaO$), ist unlöslich in Ammoniak, leicht löslich in Essigsäure und anderen Säuren.

2) Durch salpetersaures Silberoxyd. Der gelbe, flockige Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd ($PO^5, 3AgO$) ist löslich in Säuren oder Alkalien, auch in Phosphorsäure. Der Niederschlag entsteht daher besonders auch dann nicht vollständig, wenn ein saures phosphorsaures Salz mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wird; durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak bis zur Neutralisation erhält man dann den Niederschlag vollständig.

3) Durch schwefelsaure Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak. (Eigenschaften des Niederschlages siehe §. 2. Magnesium. Fällung durch phosphorsaures Natron.)

4) Durch etwas Eisenchlorid und essigsaures Natron in der Lösung, welche keine andere freie Säure als Essigsäure enthält. Der flockige, gelbweisse Niederschlag ist phosphorsaures Eisenoxyd. (Eigenschaften siehe

§. 3. Eisen. B. 5. Fällung.) Ueberschuss von Eisenchlorid ist zu vermeiden.

5) Fügt man zu einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak so lange Salzsäure oder Salpetersäure, bis der zuerst entstandene weisse Niederschlag wieder gelöst ist, bringt dann ein wenig von der zu prüfenden Flüssigkeit in die Mischung und erhitzt zum Kochen, so erhält man bei Gegenwart von Phosphorsäure eine intensiv gelbe Flüssigkeit und beim Stehen derselben einen citronengelben pulverigen Niederschlag, welcher Molybdänsäure, Phosphorsäure und Ammoniak enthält und durch überschüssige Phosphorsäure zersetzt wird.

Nachweis. Die Feuerbeständigkeit der Phosphorsäure unterscheidet sie von vielen anderen Säuren. Die Fällungen 1. 2. 3. geben Sicherheit über ihre Anwesenheit in Salzlösungen. Die Fällung 4. benutzt man zur Trennung der Phosphorsäure von alkalischen Erden, und die Fällung 5. da, wo es sich um Nachweis sehr geringer Spuren von Phosphorsäure handelt.

Kieselsäure (SiO^3, HO). Eigenschaften. Feuerbeständiges, nach dem Glühen weisses, in gewöhnlichem Feuer unschmelzbares Pulver, unlöslich in Wasser oder Säuren (löslich in Flusssäure). Aus ihren Salzen durch Säuren ausgeschieden, bleibt sie gelöst, bildet beim Concentriren der Lösung endlich eine Gallerte mit dem noch rückständigen Wasser und bleibt beim Eintrocknen und nachherigen Erhitzen als weisse, in Wasser und Säuren unlösliche Masse zurück.

Nachweis. Da die Kieselsäure in den Theilen höherer Thiere nur in Spuren vorkommt und die Aschen dieser Theile fast immer kohlensaures Alkali enthalten, so wird bei Untersuchung der Aschen dieser Theile kaum jemals die Kieselsäure in anderer Form zur Untersuchung kommen, als in basischer Verbindung mit Alkalien. Fügt man zu der

zu untersuchenden Asche Wasser und Salzsäure, verdunstet dann im Wasserbade zur Trockne, erhitzt dann einige Minuten auf dem Sandbade über 100°, lässt erkalten, übergiesst mit Salzsäure und Wasser, so bleibt nur die Kieselsäure als weisses, unlösliches Pulver zurück. In schmelzenden Alkalien ist sie leicht löslich.

§. 6.

Chlorwasserstoff (ClH) oder **Salzsäure.** Eigenschaften. Farbloses, mit Wasserdampf oder mit Ammoniakgas weisse Nebel bildendes Gas. Wasser absorbirt davon sein 400- bis 500faches Volumen; eine solche nicht mit Gas gesättigte Mischung ist die bekannte Salzsäure.

Durch stark oxydirende Mittel wird der Chlorwasserstoff in Chlor und Wasser umgewandelt, z. B. durch Mangansuperoxyd.

Die Verbindungen mit Alkalien sind leicht löslich in Wasser, krystallisiren im regulären Systeme, meistens als Würfel, in unreinen Lösungen auch in Octaëder-, Pyramidenwürfel-, Tetraëderform u. s. w. Chlorkalium, so wie Chlornatrium schmelzen in starker Weissglühhitze und sind dann nicht mehr vollständig feuerbeständig; das Chlorammonium sublimirt bereits unter der Rothglühhitze. Bei 120° sind alle drei nicht flüchtig. Chlorkalium und Chlornatrium sind sehr schwer löslich in absolutem Alkohol, leichter in Weingeist, unlöslich in Aether. Chlorammonium ist leicht löslich in Alkohol, auch löslich in Aether. Durch freie Schwefelsäure werden diese Salze in Chlorwasserstoff und schwefelsaure Salze umgewandelt, durch Abdampfen und starkes Erhitzen mit Salpetersäure in salpetersaure Salze.

Die übrigen Verbindungen mit Basen sind fast alle leicht löslich in Wasser, nur Chlorblei ist schwer und Chlorsilber unlöslich in Wasser. Eine saure oder neutrale wässerige Lösung, welche Chlorwasserstoff enthält, wird durch

salpetersaures Silberoxyd gefällt; der weisse, bald, besonders beim Erwärmen, sich käsig absetzende Niederschlag, Chlorsilber ($AgCl$), ist unlöslich in Salpetersäure, färbt sich im Lichte grau, ist leicht löslich in Ammoniak.

Chlorcalcium und Chlormagnesium sind sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser oder Alkohol, nicht in Aether, beim heftigen Erhitzen verlieren sie Chlorwasserstoff, und die wässerige Lösung des erkalteten Rückstandes reagirt alkalisch.

Nachweis. Der Nachweis der Chlorwasserstoffsäure beruht auf der Unveränderlichkeit ihrer Verbindungen mit fixem Alkali in der Rothglühhitze und dem Verhalten der Lösungen gegen salpetersaures Silberoxyd und Salpetersäure. Schwärzung des Niederschlages durch das Licht, Löslichkeit desselben in Ammoniak.

II. Organische Stoffe
oder
Kohlenstoffverbindungen.

§. 7.

Eigenschaften. Die Kohlenstoffverbindungen sind bei hinlänglichem Erhitzen in atmospärischer Luft entweder unzersetzt oder unter Zersetzung flüchtig. Diejenigen, welche sich dabei zersetzen, hinterlassen meist Kohle, welche beim weiteren Erhitzen zu Kohlensäure verbrennt. Beim Erhitzen mit stark oxydirenden Substanzen wird der ganze Kohlenstoffgehalt der organischen Stoffe zu Kohlensäure, der ganze Wasserstoff zu Wasser oxydirt. Alle hierher gehörenden

Körper enthalten, mit Ausnahme der wasserfreien Kohlensäure, Oxalsäure und des Schwefelcyan, Wasserstoff; alle, mit Ausnahme des Schwefelcyan, enthalten Sauerstoff. Viele Kohlenstoffverbindungen enthalten Stickstoff; alle diejenigen stickstoffhaltigen organischen Stoffe, von deren Constitution man eine Anschauung gewonnen hat, können als Amide angesehen werden. Nur wenige der hierher bezüglichen organischen Stoffe enthalten Schwefel, und eine noch viel geringere Anzahl derselben enthält Phosphor.

Nachweis. Man erhitzt ein Wenig der zu untersuchenden festen Substanz oder Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf Platinblech zuerst sehr vorsichtig, allmälig bis zum Rothglühen; die meisten hierher gehörigen organischen Stoffe werden hierbei unter Hinterlassung von Kohle zersetzt; die Kohle verbrennt dann beim Weissglühen, und man erkennt dann, ob ausser den organischen Stoffen noch anorganische in der zu prüfenden Substanz sich befanden. Sind die Stoffe ohne Hinterlassung von Kohle flüchtig, so können sie aus Ammoniaksalzen, flüchtigen organischen Substanzen oder Oxalsäure bestehen; die bereits angegebenen Reactionen des Ammoniaks werden es leicht machen, die Salze desselben von flüchtigen organischen Körpern zu unterscheiden.

Zur weiteren Specialisirung ist es erforderlich, einen organischen Stoff zu untersuchen, ob er Stickstoff, Schwefel, Phosphor enthält; hierzu dienen die folgenden Methoden:

Prüfung auf Stickstoff in organischen Substanzen.

Körper, welche viel Stickstoff enthalten, entwickeln bei ihrer Verbrennung den Geruch nach angebranntem Horn, Leim etc., und die sich entwickelnden Gase geben die Reactionen freien Ammoniaks. Zur sicheren Prüfung schlägt man am besten folgenden Weg ein.

Man vermischt die zu prüfende Substanz mit Natronkalk im Ueberschusse und erhitzt dann das Gemisch im Glaskölbchen. Ist die Substanz stickstoffhaltig, so entweicht dann Ammoniak gasförmig und wird an seinem Geruche, Verhalten gegen feuchtes rothes Lakmuspapier, gegen Salzsäure (Bildung weisser Nebel) u. s. w. erkannt. (Vgl. §. 1. Ammonium.)

Prüfung auf Schwefelgehalt.

Einige schwefelhaltige organische Substanzen lassen ihren Schwefel beim anhaltenden Kochen mit concentrirter Kali- oder Natronlauge an das Alkali treten und bilden Schwefelkalium oder Schwefelnatrium, andere geben bei dieser Behandlung nur einen Theil ihres Schwefels ab, noch andere bilden hierbei keine Schwefelalkalimetalle.

Zur Ausführung dieser Untersuchung trägt man die zu untersuchende Substanz in überschüssige Aetzkalilauge in einem Porcellantiegel ein, erhitzt zum Kochen, lässt die Flüssigkeit sich concentriren, dann erkalten, vermischt mit etwas Wasser und untersucht die gebildete Flüssigkeit nach §. 3 auf Schwefelwasserstoff. Ist die Lösung sehr hell gefärbt, so kann man auch durch Versetzen mit etwas Bleioxyd und Kochen auf Schwefelwasserstoff prüfen.

In allen Fällen lässt sich der Schwefelgehalt organischer Substanzen, die frei von Schwefelsäure sind, auf folgendem Wege ermitteln.

Man mischt die Substanz mit einem etwa gleichen Theile verwitterten kohlensauren Natron und etwa halb so viel salpetersaurem Kali in einem kleinen Porcellanmörser; erhitzt in einem Porcellantiegel (oder besser Silbertiegel) Aetzkali, gemischt mit etwas Salpeter zum Schmelzen, trägt dann das obige Gemisch in die schmelzende Masse ein und erhitzt so lange, bis das Ganze eine helle, wo möglich weisse Färbung angenommen hat, lässt erkalten, bringt den Rückstand

mit Wasser, zuletzt mit etwas Salzsäure in ein Becherglas, übersättigt die Flüssigkeit allmälig mit Salzsäure, filtrirt, wenn die Lösung nicht vollständig klar ist, und fügt dann einige Tropfen Chlorbaryumlösung hinzu. Entsteht eine Trübung oder ein feiner, in Wasser unlöslicher Niederschlag, so war die untersuchte Substanz schwefelhaltig.

Enthält die organische zu prüfende Substanz Schwefelsäure, so muss eine quantitative Bestimmung dieser präformirten Schwefelsäure und deren Vergleichung mit der Quantität der durch Schmelzen mit Kali und Salpeter erhaltenen Schwefelsäure die Entscheidung geben, ob die Substanz Schwefel enthält, wenn nicht durch Kochen mit Aetzkalilauge hierüber Entscheidung zu erlangen ist.

Prüfung auf Phosphor

geschieht am besten durch Zusammenschmelzen der zu prüfenden Substanz mit Kali und Salpeter in derselben Weite, wie es oben rücksichtlich der Schwefelbestimmung angegeben ist. Es bildet sich bei dieser Behandlung aus dem Phosphor Phosphorsäure, und diese letztere wird dann mittelst schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak u. s. w. nach §. 5 nachgewiesen.

Auch durch Kochen mit rauchender Salpetersäure kann der Phosphor organischer Substanzen in Phosphorsäure übergeführt werden.

§. 8.

Schwefelcyanwasserstoff (C^2NS^2H), Rhodanwasserstoff, Schwefelblausäure. Eigenschaften. Die Verbindungen des Schwefelcyanwasserstoffs mit Kali oder Natron sind farblos und löslich in Wasser oder Weingeist. Die Lösungen geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Schwefelcyansilber. Mit Eisenchlorid geben diese Lö-

sungen eine blutrothe Flüssigkeit, deren Färbung durch freie Salzsäure nicht wesentlich verändert wird (Unterscheidung von Essigsäure). In alkalischen Flüssigkeiten entsteht diese Reaction mit Eisenchlorid nicht. Schwefelcyanverbindungen mit Zink und Salzsäure versetzt entwickeln Schwefelwasserstoff.

Der Nachweis des Schwefelcyans wird geliefert:

1) Durch Versetzen der Lösung mit einem oder ein paar Tropfen Eisenchloridlösung. Rothe Färbnng der Flüssigkeit, die durch Salzsäure nicht verändert wird, deutet auf Anwesenheit von Schwefelcyanverbindungen.

2) Eine Probe der Lösung wird mit ein wenig Zink und Salzsäure versetzt; wenn die Gasentwickelung beginnt, prüft man durch Geruch, in Bleizuckerlösung getauchtes feuchtes Papier u. s. w. auf Schwefelwasserstoff in dem sich entwickelnden Gase.

§. 9.

Kohlensäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure.

Zweibasische, durch sehr starke Oxydation aus anderen organischen Stoffen gebildete Säuren

Kohlensäure ($C^2O^4, 2HO$), (wasserfreie Kohlensäure $= C^2O^4$). Eigenschaften. Die freie Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur und einem Drucke, welcher 30 Atmosphären nicht übersteigt, gasförmig, erregt beim Einathmen Kitzeln und Stechen in Nase und Schlund, Constriction der Glottis. Sie ist nicht mehr weiter oxydirbar, also auch nicht brennbar. Bei 0^0 und $0,^m76$ Druck absorbirt Wasser etwa sein $1\frac{1}{2}$faches, bei 10^0 bis 12^0 etwa sein Volumen Kohlensäure. Mit freier Kohlensäure beladenes Wasser färbt, so wie die freie gasförmige Kohlensäure, Lakmus roth. Diese rothe Färbung verliert sich wieder an der Luft.

Die Kohlensäure verbindet sich leicht mit Aetzalkalien oder alkalischen Erden zu einfach kohlensauren oder dop-

pelt kohlensauren Salzen, z. B. mit Kali zu einfach kohlensaurem Kali = $C^2O^4, 2KO$, oder doppelt kohlensaurem Kali = C^2O^4, HO, KO. Die einfach kohlensauren Salze der Alkalien sind leicht löslich in Wasser, reagiren stark alkalisch, das kohlensaure Kali ist sehr hygroscopisch und unlöslich in Alkohol. Das kohlensaure Natron krystallisirt mit 10 Atomen (= 63 pCt.) Wasser aus concentrirter Lösung; diese Krystalle verwittern an trockener Luft. Neutrales kohlensaures Ammoniak scheint nicht zu existiren. Das $1\frac{1}{2}$fache kohlensaure Ammoniak verliert an der Luft Aetzammoniak und verwandelt sich in doppelt kohlensaures Ammoniak.

Die einfach kohlensauren alkalischen Erden sind unlöslich in kohlensäurefreiem Wasser. Die zweifach kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden sind ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und zerfallen, mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, beim Stehen an der Luft allmälig unter Abgabe von Kohlensäure. Wird zu einer Lösung eines einfach kohlensauren Alkali allmälig eine ungenügende Menge einer starken Säure hinzugefügt, so verbindet sich diese mit einem ihr äqnivalenten Theile der Basis, und eine der frei werdenden Kohlensäure entsprechende Menge des noch übrigen einfach kohlensauren Alkali wandelt sich in doppelt kohlensaures Salz um. Wird schnell eine stärkere Säure hinzugefügt, so zerfällt durch die Erhitzung das doppelt kohlensaure Salz, und es entweicht Kohlensäure unter Aufbrausen. Durch überschüssige stärkere Säuren wird aus den Lösungen die Kohlensäure allmälig oder beim Erwärmen schnell gasförmig ausgetrieben.

Doppelt kohlensaure Salze verlieren die Hälfte ihres Kohlensäuregehaltes bei Aufhebung des Atmosphärendruckes oder beim Erwärmen auf 100°.

Die einfach kohlensauren fixen Alkalien werden in der Weissglühhitze nicht zersetzt, sind aber dann etwas flüchtig;

die einfach kohlensauren Erden werden in dieser Temperatur in ätzende alkalische Erden unter Entweichen der Kohlensäure zerlegt.

Nachweis. Die Kohlensäure kann absorbirt in Flüssigkeiten oder in Verbindung mit Alkalien oder alkalischen Erden zur Untersuchung kommen. Alle thierischen Flüssigkeiten, welche bis jetzt untersucht sind, enthalten absorbirte Kohlensäure (vielleicht der Magensaft ausgenommen). Die wässerigen Lösungen der kohlensauren fixen Alkalien reagiren, wenn sie bis zum Kochen erhitzt sind, deutlich alkalisch. Die Verbindungen der Kohlensäure mit Alkalien oder alkalischen Erden werden durch Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die Kohlensäure entweicht unter Aufbrausen. und das sich entwickelnde Gas hat den schwachen Geruch der Kohlensäure, röthet angefeuchtetes Lakmuspapier und fällt beim Durchleiten durch klares Kalk- oder Barytwasser kohlensauren Kalk, resp. kohlensauren Baryt, als feinen weissen Niederschlag. Diese letzte Reaction ist maassgebend; doch ist es in den meisten Fällen hinreichend, ein Aufbrausen und Fehlen des Geruchs nach Schwefelwasserstoff nachgewiesen zu haben. Die in Flüssigkeiten absorbirt enthaltene Kohlensäure oder das kohlensaure Ammoniak werden durch Kochen vollständig ausgetrieben, und die Kohlensäure kann dann durch Fällung von Kalk- oder Barytwasser nachgewiesen werden.*)

---

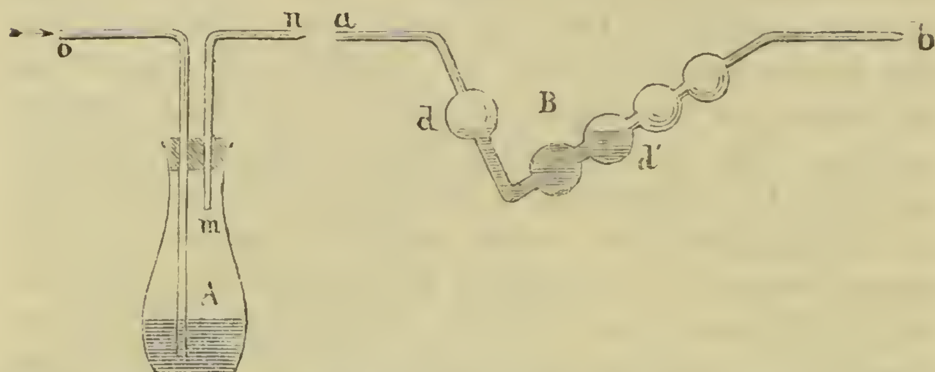
*) Um diese Untersuchung einigermaassen genau zu machen, sind einige Vorsichtsmaassregeln nöthig, da die atmosphärische und ganz besonders die Expirationsluft kohlensäurehaltig sind. Am einfachsten möchte nachfolgendes Verfahren sein: In das Kölbchen *A (Fig. 2.)* bringt man die zu prüfende Flüssigkeit auf folgende Weise. Man verbindet mittelst eines Cautchoucschlauches das Ende der Röhre *o* mit einem Kugelapparat, der mit Kalilauge oder Kalkwasser gefüllt ist, und saugt dann in der Richtung des

Oxalsäure (C^4O^6, 2HO). Eigenschaften. Da die Oxalsäure sich nur in Verbindung mit Kalk im Organismus

---

Pfeiles, mit dem Munde bei *n* ansetzend, so lange durch den Kolben mit Lauge gewaschene Luft, bis man sicher sein kann, voll_

Fig. 2.



kommen kohlensäurefreie Luft im Kölbchen zu haben, verstopft dann nach der Ablösung des Cautchoucröhrchens diese Oeffnung *o* mit einem kleinen Korke, bringt es über die zu untersuchende Flüssigkeit, öffnet *o* wieder und saugt die zu untersuchende Flüssigkeit durch *o* in das Kölbchen *A*, bringt dann den Kugelapparat bei *o* wieder an und befestigt dann bei *n* und *a* mittelst Cautschoucröhrchen auch den Kugelapparat *B*. Dieser letztere ist mit Kalkwasser gefüllt, wird vor der Fülluug durch Verbinden mit dem anderen Kugelapparat und Durchsaugen von Luft mit kohlensäurefreier Luft gefüllt und dann mit der Spitze *a* in klares, frisch in eine Flasche filtrirtes Kalkwasser getaucht und ein wenig Kalkwasser hineingesaugt, so das sich höchstens 2 Kugeln füllen.

Sind die beiden gefüllten Apparate *A* und *B* jetzt in dieser angegebenen Verbindung, so kann man die absorbirte Kohlensäure durch Erhitzen von *A* auf dem Sandbade austreiben, so dass sie durch das Kalkwasser geht und hier kohlensauren Kalk fällt, oder man saugt mit Kalilauge gewaschene atmosphärische Luft anhaltend in der Richtung des Pfeiles hindurch. Dieser Apparat eignet sich auch sehr wohl zur quantitativen Bestimmung der absorbirten und der gebundenen Kohlensäure.

Die Enden der Röhren *n* und *b* müssen etwas ausgezogen sein.

findet, so genügt es hier, die Eigenschaften dieses Salzes anzuführen.

Der oxalsaure Kalk (C^4O^6, $2CaO + 2aq$) bildet mikroskopische, meist sehr kleine vierseitige Doppelpyramiden, welche fast vollständig das Ansehen von Octaëdern (Briefcouverts) haben; zuweilen findet er sich auch in Körnchen oder unvollständigen Krystallen, sogenannten *dumb bells.* Die Kanten, Ecken und Flächen der Doppelpyramiden sind stets sehr schön ausgebildet und die Krystalle stets farblos. Die eine Achse ist etwas kürzer als die beiden anderen. Der oxalsaure Kalk ist unlöslich in kaltem oder heissem Wasser, Alkohol, Aether, ebenso unlöslich in Ammoniak, kohlensauren Alkalilösungen, fast unlöslich in Essigsäure, löslich in concentrirten und auch in verdünnten Mineralsäuren. Oxalsaurer Kalk in Salzsäure gelöst, giebt beim Verdunsten der Lösung ein Doppelsalz von Chlorcalcium und oxalsaurem Kalke, welches in grösseren rhombischen Tafeln oder Prismen krystallirt und sich beim Zusatz von Wasser in oxalsauren Kalk und Chlorcalcium zerlegt. Beim starken Erhitzen wird der oxalsaure Kalk in kohlensauren Kalk und in der Weissglühhitze in Aetzkalk umgewandelt.

Nachweis. Meistentheils muss man sich mit der mikrochemischen Untersuchung begnügen; hier giebt dann die Krystallform, die Unlöslichkeit in Wasser und Essigsäure oder Ammoniak, die Löslichkeit in Salzsäure den Nachweis. Hat man grössere Mengen (Concretionen), so löst man in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, filtrirt, fällt das Filtrat mit Ammoniak, filtrirt wieder, behandelt den Niederschlag mit Essigsäure. Den in Essigsäure unlöslichen, körnigen oder feinpulverigen Niederschlag trocknet man, bringt ihn auf Platinblech und glüht schwach und prüft nach dem Erkalten, ob der Rückstand unter Aufbrausen in Säuren, auch Essigsäure, löslich ist und die Lösung durch

oxalsaures Ammoniak gefällt wird. Findet sich in diesem Glührückstande somit kohlensaurer Kalk, so war oxalsaurer Kalk in der zu prüfenden Substanz.

Bernsteinsäure ($C^8H^4O^6$, 2HO). Eigenschaften. Farblose, vierseitige Nadeln (oft sehr lang) oder sechsseitige Tafeln, bei 180° schmelzend, bei 235° flüchtig als Bernsteinsäureanhydrid und Wasser. Das Sublimat des Bernsteinsäureanhydrides bildet Nebel, welche eingeathmet heftig zum Husten reizen, eigenthümlich schmecken und riechen. Die Bernsteinsäure ist leicht löslich in Wasser, besonders in heissem Wasser, weniger löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Mit Kali geschmolzen geht sie in Oxalsäure über; mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt liefert sie Essigsäure. Ihre Salze sind mit Ausnahme der Alkaliverbindungen schwer löslich in Wasser oder Alkohol. Auch die Alkaliverbindungen sind fast unlöslich in Alkohol. Neutrale Eisenoxydsalze bringen in neutralen Lösungen von bernsteinsauren Salzen einen in kaltem Wasser unlöslichen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd hervor. Bernsteinsaures Manganoxydul ist löslich in Wasser.

Nachweis. Die Unlöslichkeit der bernsteinsauren Alkalien in Alkohol lässt sie von vielen anderen Salzen organischer Säuren trennen. Der Schmelzpunkt, die Sublimirbarkeit, kratzende Wirkung der Dämpfe beim Einathmen, die Unzersetzbarkeit beim Kochen mit Salpetersäure, so wie endlich der braunrothe Niederschlag, welchen neutrales Eisenchlorid mit neutralen bernsteinsauren Salzlösungen giebt sind die einzigen, nicht sehr genauen Anhaltspunkte, die man zum Nachweis der Bernsteinsäure hat. Geringe Mengen von Bernsteinsäure kann man nach Heintz aus thierischen Flüssigkeiten (z. B. Echinococcusbalgflüssigkeit) durch Schütteln des eingedampften Rückstandes mit etwas salzsäurehaltigem Aether, Abgiessen und Verdunsten des Aethers zur Krystallisation entziehen.

§. 10.

I. Gruppe der Säuren ($C^n H^n O^4$).

Ameisensäure	=	$C^2 H^2 O^4$
Essigsäure	=	$C^4 H^4 O^4$
Propionsäure	=	$C^6 H^6 O^4$
Buttersäure	=	$C^8 H^8 O^4$
Baldriansäure	=	$C^{10} H^{10} O^4$
Capronsäure	=	$C^{12} H^{12} O^4$
Caprylsäure	=	$C^{16} H^{16} O^4$
Caprinsäure	=	$C^{20} H^{20} O^4$.

Eigenschaften. Diese Säuren sind flüchtig, besitzen einen Geruch, der für jede einzelne dieser Säuren characteristisch ist, schmecken stechend sauer, reagiren stark sauer gegen Lakmus, wirken in concentrirtem Zustande ätzend auf Haut und Schleimhäute, innerlich genommen giftig (in concentrirtem Zustande). Sie sind alle einbasisch. Die Formel ihrer Salze ist $C^n H^{n-1} O^3$, RO, also z. B. baldriansaures Kali = $C^{10} H^9 O^3$, KO u. s. w. Das spec. Gewicht dieser Säuren ist um so geringer, je höher ihr Atomgewicht ist oder je höher der Sauerstoffgehalt relativ zum Kohlenwasserstoffgehalt der Säure ist. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure sind schwerer als Wasser, die übrigen leichter als dasselbe. Die Siedepunkte sind etwa folgende:

Ameisensäure	99°	Siedepunkt.*)
Essigsäure	118°	„
Propionsäure	137°	„
Buttersäure	156°	„
Baldriansäure	175°	„
Capronsäure	194°	„
Caprylsäure	232°	„
Caprinsäure	270°	„

*) Theoretische Siedep. nach H. Kopp. Liebig Ann. XCVI. 2.330.

Vergleicht man die Siedepunkte unter einander, so sieht man, dass der Siedepunkt einer jeden Säure dem der vorhergehenden + 19° gleich ist, wenn der Unterschied in der Zusammensetzung = C^2H^2 ist, und dass überhaupt der Unterschied in der Zusammensetzung auch die Differenz der Siedepunkte bestimmt.

In concentrirter Chlorcalciumlösung sind von diesen Säuren nur die Ameisensäure und die Essigsäure löslich. Je höher das Atomgewicht der Säure, desto weniger löslich ist dieselbe in Wasser. In Alkohol oder Aether sind dagegen alle löslich. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser oder Alkohol, die Salze der Erden um so weniger löslich in Wasser, je höher das Atomgewicht der Säure ist.

Trennung und Nachweis. Von anderen Substanzen trennt man diese Säuren zunächst durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure. Scheiden sich beim Stehen der Flüssigkeit nach Zusatz der Schwefelsäure Oeltropfen über der Flüssigkeit ab, so nimmt man diese mit der Pipette ab und destillirt sie aus einer kleinen Retorte für sich unter Zusatz von etwas Wasser. Man darf bei dieser Destillation die Temperatur und Concentration nicht zu hoch gehen lassen, da sonst starke Zersetzungen auch anderer Substanzen durch die concentrirte Schwefelsäure*) eintreten. Ist bei bereits bedeutender Concentration noch deutlicher Geruch nach den obigen Säuren vorhanden, so füge man vor dem Weiterdestilliren wieder etwas Wasser hinzu. Die Destillate sättigt man dann mit Kalilauge oder kohlensaurem Natron, dampft auf ein kleines Volumen ein und unterwirft den Rückstand abermals der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure aus einer tubulirten Retorte mit eingesenktem Thermometer. Das sich in der Vorlage sammelnde Destillat sättigt man dann mit reinem, neutralem, getrock-

*) und Bildung schwefeliger Säure.

netem Chlorcalcium und lässt dann einige Stunden stehen. Haben sich dann Oeltropfen auf der Flüssigkeit gesammelt, so nimmt man diese mit der Pipette ab, destillirt die übrige Flüssigkeit zum dritten Male und untersucht das Destillat auf Ameisensäure und Essigsäure mit salpetersaurem Silberoxyd und Eisenchlorid. Ameisensäure reducirt nämlich salpetersaures Silberoxyd beim Erwärmen zu Metall, welches sich ausscheidet. Essigsäure giebt sowie Ameisensäure mit etwas Natron neutralisirt, mit neutralem Eisenchlorid versetzt eine intensiv feuerrothe Färbung der Flüssigkeit, welche von ein paar Tropfen Salzsäure in eine hellgelbe verwandelt wird. Ist eine der beiden Säuren allein vorhanden, so ist auch der Geruch characteristisch.

Oeltropfen, welche sich beim Versetzen der ursprünglichen Flüssigkeit mit Schwefelsäure ausscheiden, oder welche auf dem ersten Destillat schwimmen, machen das Vorhandensein von Capron- oder Capryl- oder Caprinsäure wahrscheinlich. Man destillirt sie nach dem Abnehmen mit der Pipette nochmals, sättigt das Destillat mit Barytwasser, verdunstet im Wasserbade zur Trockne, kocht den Rückstand mit etwa dem 6fachen Gewichte Wasser und filtrirt heiss. Das Ungelöste kocht man nochmals mit ebensoviel Wasser und lässt dann erkalten. In der ersten Lösung ist der capronsaure Baryt enthalten, in der 2ten Lösung die beiden anderen Barytsalze, und der caprinsaure krystallisirt aus ihr zuerst, später erst der caprylsaure Baryt heraus.

Man trocknet die Salze einzeln bei 100°, wägt dieselben, verbrennt sie dann im Porcellantiegel oder Platintiegel, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure und fällt die klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure im geringen Ueberschusse, erwärmt einige Zeit, filtrirt dann durch ein dichtes aschearmes Filter, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet den Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, bringt ihn in den Platintiegel, glüht, verbrennt dann auch das Filter voll-

ständig, wägt nach dem Erkalten. Aus der gefundenen Menge des schwefelsauren Baryt ist dann zu berechnen, wieviel Baryt, resp. wieviel Säure in der untersuchten Quantität des Salzes war, und dies Verhältniss zeigt dann, ob man es mit der einen oder anderen Säure zu thun hat.

Nach ihrer Formel enthalten nämlich:

100	Grm.	capronsaurer	Baryt	41,72	pCt.	Baryt BaO.
„	„	caprylsaurer	„	36,20	„	„
„	„	caprinsaurer	„	31,97	„	„

Die durch Chlorcalcium abgeschiedenen Säuren kann man durch fractionirte Destillation oder fractionirte Krystallisation ihrer Natron- oder Barytsalze von einander trennen; dies gelingt jedoch nur, wenn man bedeutende Mengen zur Verfügung hat. Bei geringer Menge wird man am besten thun, fractionirt zu destilliren, so dass man erst das bis 156° Uebergehende auffängt, dann die Vorlage wechselt und das später Uebergehende für sich auffängt. Man untersucht dann die Barytsalze beider Portionen in derselben Weise, wie es von der Capronsäure u. s. w. angegeben ist.

100	Grm.	propionsaurer	Baryt	enthalten	53,72	Grm.	BaO.
„	„	buttersaurer	„	„	48,27	„	„
„	„	baldriansaurer	„	„	44,90	„	„

Hat man nicht hinreichende Mengen dieser Säuren, um die beschriebenen Proben anzustellen, so kann man sich nur auf den Geruch verlassen. Obwohl aber der Geruch der Buttersäure, Baldriansäure, Capronsäure u. s. w. characteristisch ist, ist es doch unmöglich, bei Untersuchung von Gemischen dieser Säuren durch den Geruch mit Bestimmtheit herauszufinden, welche von ihnen anwesend sind, und welche nicht, ebensowenig, als man die Gerüche der der einzelnen Säuren selbst genau unterscheiden kann.

§. 11.

II. Gruppe der homologen Säuren ($C^nH^nO^4$).

Feste fette Säuren.

(Myristinsäure = $C^{28}H^{28}O^4$).
Palmitinsäure = $C^{32}H^{32}O^4$.
Stearinsäure = $C^{36}H^{36}O^4$.
(Butinsäure = $C^{40}H^{40}O^4$).

Eigenschaften. Farblose, einbasische Säuren, bei gewöhnlicher Temperatur fest, beim Erwärmen schmelzend, wenigstens theilweise beim weiteren Erhitzen flüchtig ohne Zersetzung. Die Palmitinsäure krystallisirt in feinen Nadeln, die Stearinsäure in blättrigen, breiteren Nadeln. Die Palmitinsäure schmilzt bei 62°, die Stearinsäure bei 69°,2. Gemische beider Säuren, die sogen. Margarinsäure, zeigen einen niedrigeren Schmelzpunkt, als die Palmitinsäure. Beide Säuren fühlen sich fettig an, sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in kochendem Weingeist, leicht löslich in Aether. Sie gehen mit Basen leicht Verbindungen ein, die Verbindungen mit Alkalien sind in wenig Wasser leimartig löslich, durch viel Wasser werden sie in saure (unlösliche) und basische (lösliche) zerlegt. In kochendem Alkohol sind die Alkalisalze leicht löslich, unlöslich in Aether. Die heisse alkoholische Lösung lässt beim Erkalten das stearinsaure Kali fast vollständig krystallinisch in Blättchen niederfallen. Aus der wässerigen Lösung werden die Alkalisalze (Seifen) durch Auflösung von Chloralkalimetallen oder schwefelsauren Salzen ausgefällt. Die Verbindungen mit alkalischen Erden sind fast unlöslich in Wasser oder Aether, wenig löslich in kaltem, leichter in kochendem Alkohol, und krystallisiren beim Erkalten heraus. Die Verbindungen mit Metalloxyden sind unlöslich in Wasser (Pflaster), fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in flüchtigen oder fetten Oelen.

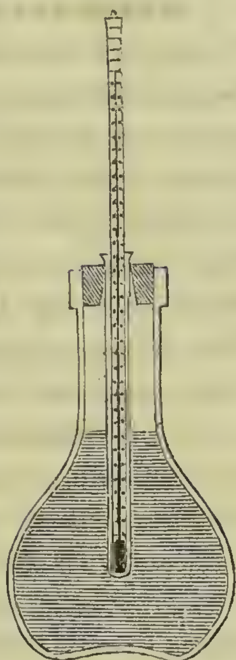
Bemerkung.*) Die Myristinsäure, so wie die Butinsäure sollen in der Butter sich finden, ihre Eigenschaften sind so wenig abweichend von denen der beiden anderen Säuren, dass nur die Elementaranalyse neben der Atomgewichtsbestimmung über ihr Vorhandensein oder ihre Abwesenheit Auskunft geben kann.

Trennung und Nachweis. Die Unlöslichkeit in Wasser, Leichtlöslichkeit in heissem Alkohol oder Aether lässt diese Säuren leicht von den meisten anderen organischen Substanzen trennen. Ihre Seifen können mit Alkohol extrahirt und dann mit einer Säure zersetzt oder durch Salze aus der wässerigen Lösung ausgeschieden werden. (Hinsichtlich der Trennung von der Oelsäure, Glyceriden oder Cholesterin siehe diese weiter unten.) Die Palmitinsäure trennt man von der Stearinsäure durch partielle Fällung. Man löst nämlich eine Alkaliseife beider Säuren in Weingeist auf, löst essigsaure Magnesia oder essigsauren Baryt gleichfalls in Weingeist und fügt dann von einer dieser heissen Salzlösungen ein wenig zu der Seifenlösung, so dass nur ein Theil der Säuren mit Magnesia oder Baryt in Verbindung tritt. Die Stearinsäure fällt zunächst als Magnesia- oder Barytsalz nieder, gemengt mit wenig palmitinsaurem Salze. Man filtrirt nun, fügt zu dem weingeistigen Filtrate etwas Schwefelsäure, erhitzt zum Kochen, filtrirt heiss und lässt dann vollständig erkalten. Es scheidet sich dann die Palmitinsäure fast vollständig aus. Man filtrirt sie ab, trocknet bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure oder Chlorcalcium und untersucht den Schmelzpunkt, indem man die Substanz in ein enges Probirröhrchen *(Fig. 3.)* bringt, ein Thermometer einsetzt und beides dann in einen Kolben bringt, der mit Wasser ge-

*) Heintz, Pogg. Ann. XC 137.

füllt ist.*) Man erhitzt dann den Kolben auf dem Sandbade. Auch die mit Baryt oder Magnesia verbundene Stearinsäure bringt man in Alkohol, fügt einige Tropfen Schwefelsäure hinzu, erhitzt zum Kochen, filtrirt, lässt erkalten u. s. w., wie bei der Palmitinsäure. Sind die Schmelzpunkte niedriger, als der der Palmitinsäure, so ist bei Abwesenheit von Oelsäure zu schliessen, dass sicherlich ein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure vorliegt. Zur Bestätigung endlich untersucht man den procentischen Gehalt der Barytsalze an Baryt. (Vergl. Capron-, Capryl-, Caprinsäure.)

Fig. 3.



Nach der Formel enthalten:

100 Theile	palmitinsaurer Baryt	23,67	Theile Baryt.
„ „	stearinsaurer „	21,79	„ „

Hat man nicht genügendes Material, um diese Proben anzustellen, so kann man die Gegenwart der einen oder anderen dieser Säuren nicht mit genügender Sicherheit angeben. Kommt es aber nur darauf an, die Gegenwart dieser Säuren oder irgend einer derselben im Allgemeinen festzustellen, so genügt es, die Krystallnadeln unter dem Mikroskop, die Unlöslichkeit in Wasser, Schmelzbarkeit zu Oeltropfen, Leichtlöslichkeit in Alkali, Ausscheidung der Seife aus wässeriger Lösung durch Zusatz von Chlornatrium nachzuweisen.

---

*) Der das Kölbchen haltende Kork darf natürlich nicht luftdicht im Kolbenhalse schliessen.

§. 12.

Oelsäure ($C^{36}H^{34}O^{4}$). Eigenschaften. Wegen der Veränderlichkeit der freien Oelsäure in Berührung mit Sauerstoff mag sie wohl isolirt nie in menschlichen Theilen gefunden werden. Die Verbindungen der Oelsäure mit Alkalien sind löslich in Wasser, sowie in Alkohol, nicht in Salzlösungen. Die Verbindung mit Kali zerfliesst an der Luft, das Natronsalz nicht. Durch essigsaures Bleioxyd wird aus den Lösungen dieser Seifen Bleipflaster gefällt. Das ölsaure Bleioxyd ist leicht löslich in heissem Aether. Fügt man zur Lösung der Seifen eine stärkere Säure hinzu, so wird Oelsäure in farblosen oder gelblichen Oeltropfen abgeschieden. Sie ist im reinen Zustande farb-, geschmack- und geruchlos, nicht unzersetzt destillirbar, reagirt nicht auf Lackmus. In Berührung mit Sauerstoff wird sie sehr schnell ranzig, reagirt sauer, schmeckt und riecht ranzig. Die reine Säure erstarrt bei +4° zu einer weissen Krystallmasse. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether. Beim Erhitzen für sich oder mit einem Ueberschuss an Kali giebt sie Sebacylsäure, welche, durch heisses Wasser aus dem Rückstande gelöst, heiss filtrirt, beim Erkalten in seidenartigen, weissen langen Krystallnadeln erhalten werden kann. Durch Einleiten von salpetriger Säure wird die Oelsäure fest unter Bildung der ihr isomeren Elaïdinsäure, welche bei 45° schmilzt. Mit Kali bis zum Schmelzen erhitzt giebt Oelsäure palmitinsaures und essigsaures Kali.

Trennung und Nachweis. Die ölsauren Alkalien geben beim Versetzen mit einer verdünnten Mineralsänre bei gewöhnlicher Temperatur Oeltropfen und es ist somit leicht, die Gegenwart der Oelsäure darzuthun. Die Unlöslichkeit in Wasser oder Säuren unterscheidet sie von den andern bisher abgehandelten Substanzen.

Ihr Verhalten gegen salpeterige Säure, oder bei der trocknen Destillation unterscheidet sie von allen übrigen Stoffen,

da man diese Reactionen (Bildung von Elaïdinsäure oder Sebacylsäure) mit keiner andern im Organismus der Säugethiere vorkommenden Substanz erhält.

Um die Oelsäure von Stearinsäure und Palmitinsäure zu trennen, fällt man die Seifen mit essigsaurem Bleioxyd, trocknet den Niederschlag und kocht ihn im Kolben mit Aether aus, welcher das ölsaure Bleioxyd leicht löst, die übrigen Bleisalze ungelöst lässt. Durch verdünnte Salzsäure kann man dann das ölsaure Bleioxyd in der filtrirten ätherischen Lösung zersetzen und durch Waschung der Lösung mit Wasser und Verdunsten der ätherischen Lösung die Oelsäure erhalten (die jedoch stets ranzig ist, wenn diese Proceduren nicht unter Ausschluss der atmosphärischen Luft ausgeführt werden).

§. 13.

Benzoësäure ($C^{14}H^{6}O^{4}$). Eigenschaften. Farblose, rectanguläre, dünne, zuweilen sehr lang gestreckte Tafeln; oft sind eine oder zwei Ecken der Tafeln durch eine seitlich aufgesetzte Fläche abgestumpft. Diese Krystalle schmelzen bei 120° und sublimiren ohne Zersetzung bei 239°. Das Sublimat setzt sich in langen Nadeln oder Blättchen mit rechtwinkligen Begrenzungswinkeln der Flächen ab. Die Dämpfe der sublimirenden Benzoësäure reizen die Schleimhäute, bewirken Kratzen in Nase und Schlund. Diese Säure ist leicht löslich in Alkohol oder Aether, schwer löslich im kalten, leichter in heissem Wasser, und alle ihre Lösungen reagiren stark sauer. Sie ist einbasisch. Ihre Verbindungen mit Alkalien oder alkalischen Erden sind löslich in Wasser oder Weingeist, die Metallsalze sind theils löslich, theils unlöslich. Benzoësaures Silberoxyd, Bleioxyd, Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydul sind unlöslich. Das benzoësaure Ammoniak verliert beim Verdunsten an der Luft Ammoniak und verwandelt sich in saures Salz. Neutrale ben-

zoësaure Salze geben mit neutralem Eisenchlorid einen voluminösen hellbraunen Niederschlag.

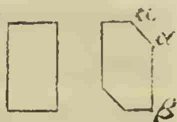
Durch concentrirte Schwefelsäure wird diese Säure nur langsam, durch verdünnte, oder heisse Salzsäure gar nicht zersetzt; Kochen mit concentrirter Salpetersäure (oder einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure) wandelt sie in Nitrobenzoësäure, die in Wasser schwer, in Alkohol oder Aether leicht löslich ist, um. Mit überschüssigem Alkali trocken erhitzt zerfällt sie in Kohlensäure und in Wasser unlösliches Benzin, welches letztere wieder mit rauchender Salpetersäure erwärmt Nitrobenzin liefert.

Trennung und Nachweis. Wegen der Flüchtigkeit der Benzoësäure dürfen Flüssigkeiten, welche auf dieselbe geprüft werden sollen, nicht eingedampft werden, so lange sie sauer reagiren; man neutralisirt sie vor dem Eindampfen mit kohlensaurem Natron oder Kalkmilch, lässt dann die Flüssigkeit einmal aufkochen, filtrirt und dampft dann ein. Den trocknen Rückstand extrahirt man mit kaltem Alkohol, filtrirt, dampft den Alkoholextract im Wasserbade auf ein kleines Volumen ein und versetzt den Rückstand mit Salzsäure im geringen Ueberschusse. Lässt man jetzt einige Zeit stehen, so krystallisirt die Benzoësäure aus, wenn nicht sehr unbedeutende Mengen vorhanden sind. Man kann jetzt die Krystalle untersuchen (blättrige Form derselben spricht dafür, dass sie aus Benzoësäure bestehn) fügt dann Aether hinzu, schüttelt gut um, filtrirt nach einigen Stunden, verdunstet das Filtrat bis auf einen geringen Rückstand, fügt dann ein wenig heisses Wasser hinzu und lässt auf niedrige Temperatur erkalten. Wenn Benzoësäure zugegen ist, so scheidet sie sich jetzt in blättrigen oder nadelförmigen Krystallen aus. Diese letzteren prüft man nun:

1. auf ihre Krystallform unter dem Mikroskope, indem man noch während der Ausbildung der Krystalle eine Probe derselben mit etwas von ihrer Mutterlauge unter das Mi-

kroskop bringt. Die Krystalle sind stets blättrig, sehr dünn, meist kurze vier- oder sechskantige Formen (Fig. 4) mit Winkeln von (β) 90° oder (α) 135°.

Fig. 4.



2. Eine Probe der Krystalle bringt man trokken auf Platinblech oder einen Porzellanscherben und erhitzt. Benzoësäure verflüchtigt sich vollständig unter Entwickelung weisser Nebel, ohne Geruch nach Ammoniak; sie lässt keine Kohle zurück.

3. Man fügt eine Probe der Krystalle in Weingeist gelöst zu einer Mischung von etwas Chlorbaryum, Alkohol und Ammoniak. Benzoësäurelösung giebt mit dieser Mischung keinen Niederschlag, dagegen fällt Bernsteinsäure als bernsteinsaurer Baryt nieder.

Hat man hinreichendes Material, so wird die Bestimmung des Schmelzpunktes, Untersuchung des bei der trocknen Destillation mit Aetzkali bleibenden Rückstandes auf Oxalsäure mittelst Chlorcalcium und Ammoniak und Essigsäure, sowie die Darstellung des nach Bittermandelöl riechenden Nitrobenzins weitere Bestätigungen geben, dass man es nicht mit anderen Substanzen (z. B. Bernsteinsäure) sondern mit Benzoësäure zu thun hat.

Bemerkung: Der Phenylalkohol, die Tauryl-, Damalur- und Damolsäure, welche Städeler*) im Urine auffand, sind wahrscheinlich nur Zersetzungsproducte, gebildet bei der Destillation von noch benzoë- und hippursäurehaltigen Harnrückständen mit Aetzkalk oder Kali. Zu ihrem Nachweise würde das Verfahren einzuschlagen sein, welches Städeler zu ihrer Darstellung befolgte.

---

*) Städeler, Liebig Ann. d. Chem. und Pharm. 1851.

§. 14.

Milchsäure-Gruppe ($C^{4n}H^{4n}O^{12}$).

Glycinsäure = $C^8 H^8 O^{12}$

Milchsäure = $C^{12}H^{12}O^{12}$

Leucinsäure = $C^{24}H^{24}O^{12}$

Eigenschaften. Schwer oder gar nicht krystallisirende syrupartige, nicht flüchtige, hygroscopische Körper, leicht löslich in Wasser oder Alkohol, auch löslich in Aether. Sie reagiren stark sauer, und schmecken stark sauer, sind zweibasische Säuren nach dem Typus $C^{4n}H^{4n-2}O^{10}$,2RO als neutrale, $C^{4n}H^{4n-2}O,^{10}$HO,RO als saure Salze. Aus ihren Kupferverbindungen werden sie durch überschüssiges Alkali nur theilweise gefällt. Die Bleisalze sind löslich in Aether. Ihre meisten Salze sind leicht löslich in Wasser oder Alkohol.

Trennung und Nachweis. Man trennt diese Säuren von andern Substanzen durch Zusatz von Oxalsäure im Ueberschusse zu der zu untersuchenden Lösung, Abdampfen zum Syrup, Extraction des Rückstandes mit Aether, Verdunsten zum Syrup, Hinzufügen von etwas Wasser, Stehenlassen einige Stunden hindurch und Filtration, wenn die Lösung trübe ist. Von etwa in der Lösung noch vorhandenen flüchtigen Säuren trennt man durch Destillation. Den Rückstand untersucht man mit feuchtem Kupferoxydhydrat und Kalilauge auf das Vorhandensein dieser Säuren. Saure Reaction des syrupösen Rückstandes und die Producte, welche die Erhitzung desselben auf 200° giebt, dienen zur weiteren Bestimmung. (Im Uebrigen siehe die einzelnen Glieder dieser Gruppe.)

Glycinsäure (Glycolsäure). Diese Säure wird über Schwefelsänre concentrirt in sehr hygroskopischen Krystallen erhalten. Die Lösnngen werden durch ammoniakhaltigen Bleiessig gefällt.

Milchsäure. Eigenschaften. Die reine Milchsäure ist eine farblose, ölige, sehr hygroskopische, scharf sauer schmeckende und reagirende Flüssigkeit. Wird sie auf 130° erhitzt, so verliert sie Wasser und geht in Milchsäureanhydrid ($C^{24}H^{20}O^{20}$) über, welcher beim Erkalten zu einer amorphen, harten Masse erstarrt, leicht löslich in Aether oder Alkohol, schwer löslich in Wasser ist und durch Kochen mit Wasser, besonders bei Zusatz von Alkali, wieder in gewönliche Milchsäure übergeht. Die Milchsäure ist eine der stärksten organischen Säuren, greift Metalle leicht an, bildet mit Alkalien schwer krystallisirende Salze, dagegen krystallisiren ihre Erd- und Metallsalze meist gut. Die Salze sind alle löslich in Wasser, fast alle in Alkohol, wenige in Aether. Man unterscheidet eine gewöhnliche und eine Fleisch-Milchsäure. Das Zinksalz der gewönlichen Milchsäure ist nur in 58 Theilen kalten Wassers löslich, sehr schwer löslich in Alkohol, das der Fleischmilchsäure in 5 bis 6 Theilen kalten Wasser oder in etwa 3 Theilen Alkohol. Ueberhaupt sind die Salze der Fleischmilchsäure leichter löslich, als die der gewönlichen. Wird Milchsäure oder vielmehr ihr Anhydrid auf 260° erhitzt, so geht er in sublimirenden Lactid über, unter gleichzeitiger Entwickelung von Aldehyd und Kohlenoxyd. Nit viel Schwefelsäure erhitzt, entwickelt sich nur Kohlenoxydgas. Mit Salpetersäure erhitzt, liefert die Milchsäure Oxalsäure.

Trennung und Nachweis. Da die Milchsäure wohl selten mit Leucinsäure und Glycinsäure vorkommt, so kann man wohl in fast allen Fällen die Trennung derselben von den übrigen Substanzen in der oben für die ganze Gruppe angegebenen Weise ausführen. Etwas umständlicher wird sie von v. Gorup*) folgendermassen vorgeschrieben: Die im Wasserbade getrocknete Substanz wird mit einer alkoho-

*) v. Gorup, Anleit. z. zooch. Anal. p. 177.

lischen Lösung von Oxalsäure versetzt, nach Umrühren und Stehenlassen filtrirt, das Filtrat mit überschüssigem Bleioxyd digerirt; dann filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt; die Lösung dann nach Abfiltriren des Schwefelbleies mit Zinkoxyd gekocht, filtrirt und das Filtrat zur Krystallisation abgedampft.

Die Löslichkeit des milchsauren Bleioxydes in Aether kann oft zur Trennung von anderen Substanzen benutzt werden, doch werden die beiden angeführten Methoden wohl zur Trennung für alle Fälle passend sein.

Diese Darstellung und Trennung der Milchsäure von anderen Substanzen ist auch der einzige Weg, auf dem man sich von der Anwesenheit der Milchsäure überzeugen kann. Zur Bestätigung, dass man wirklich Milchsäure erhalten hat, untersucht man die Krystallform des milchsauren Zinkoxydes und des milchsauren Kalkes. Das erstere Salz scheidet sich bei der Krystallisation zunächst meist in Wetzsteinformen (Fig. 5.) aus, die sich später in vierseitige Prismen mit schräg aufgesetzten Endflächen verwandeln.

Fig. 5.

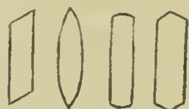


Fig. 6.



Der Milchsaure Kalk zeigt sich entweder als aus radial gestellten Nadeln gebildete Kugeln oder Doppelbüschel solcher Nadeln (Fig. 6.).

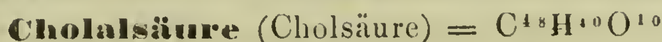
Die Zersetzungen der Milchsäure bieten wenig Characteristisches. Die Eigenschaft des milchsauren Kupferoxydes durch Aetzalkalien oder alkalische Erden nur theilweise Fällung zu erleiden, kann zur Bestätigung des Nachweises benutzt werden, sobald man über die Abwesenheit von anderen 2basischen Säuren oder Amiden Sicherheit hat.

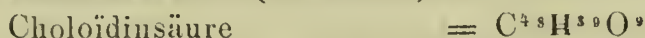
Leucinsäure ist noch zu wenig untersucht; wird als Oxydationsproduct leicht aus dem Leucin erhalten. Sie liefert mit Basen gut krystallisirende Salze.

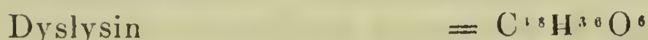
§. 15.

Stickstofffreie Gallensäuren.

Cholalsäure, Choloïdinsäure, Hyocholalsäure.


Cholalsäure (Cholsäure) = $C^{48}H^{40}O^{10}$


Choloïdinsäure = $C^{48}H^{39}O^{9}$


Dyslysin = $C^{48}H^{36}O^{6}$

Eigenschaften. Die Cholalsäure krystallisirt meist in farblosen, an der Luft verwitternden Tetraëdern oder Octaëdern, zuweilen auch in langen, 4seitigen Prismen oder rhombischen Tafeln. Die erste Form bildet sich beim Erkalten heiss gesättigter weingeistiger Lösungen, die übrigen bei Ausscheiden durch Wasserzusatz. In kaltem oder heissem Alkohol löst sich diese Säure leicht, schwer in Wasser (1 Theil Säure in 750 Theilen kochenden oder 4000 Theilen kalten Wasser). 1 Theil Säure löst sich in 27 Theilen Aether. Die Lösungen reagiren sehr deutlich sauer, schmecken intensiv bitter. Sie ist einbasich, bildet mit Alkalien oder alkalischen Erden in Wasser lösliche, durch Aether aus der concentrirten Lösung theilweise krystallinisch fällbare Salze. Die Alkalisalze krystallisiren in Nadeln, die der alkalischen Erden in Körnern und Warzen; die Metallsalze sind meist unlöslich. Lösungen der Cholalsäure drehen die Polarisationsebene etwas mehr als halb so stark nach rechts, als Harnzuckerlösungen gleicher Concentration.

Durch Kochen mit Salzsäure oder Erhitzen auf 190° bis 200° geht die Cholalsäure unter Verlust von 1 Atom Wasser in Choloïdinsäure über und diese wieder verwandelt sich bei 290° in Dyslysin unter Abgabe von weiteren 3 Atomen Wasser. Beim Erhitzen auf Platinblech bilden sich aromatisch riechende Zersetzungsproducte. Mit Salpetersäure erwärmt, liefert sie unter andern Essig-, Baldrian-, Capron-, Capryl-, Caprinsäure und Oxalsäure.

Choloïdinsäure bildet im reinen Zustande eine weisse, amorphe, kalt leicht pulverisirbare, in kochendem Wasser zu einem Pflaster schmelzende Masse, ist leicht löslich in Alkohol, sehr wenig löslich iu Aether und unlöslich in Wasser; die alkoholische Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts. Die Salze sind nicht krystallinisch, pflasterartig. In verdünnten Alkalilaugen löst sich die Choloïdinsäure, wird aber durch Ueberschuss des Alkali oder durch kohlensaures Alkali ausgefällt.

Das Dyslysin ist unlöslich in Wasser oder Alkohol, ein Wenig löslich in Aether. Durch Schmelzen mit Aetzkali oder Lösen in alkoholischer Alkalilösung geht es in Choloïdinsäure über. In Aetzammoniak oder wässriger Alkalilauge löst es sich nicht.

Die Cholalsäure und Choloïdinsäure geben in ihrer Lösung, mit etwas Zucker und dann mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, eine schöne purpurrothe Färbung der Flüssigkeit.

Trennung und Nachweis. Durch Behandlung einer diese 3 Substanzen enthaltenden Masse mit Alkohol kann man das Dyslysin von den beiden Säuren trennen, dagegen würde es kaum möglich sein, eine vollständige Trennung der beiden Sauren von einander zu erzielen. Am besten würde es noch gehen, wenn man mit Aether behandelte, in dem sich die Cholalsäure weit leichter löst, als die Choloïdinsäure. Von Fetten lassen sich beide Säuren durch Kochen mit Alkalilauge, Fällung mit schwefelsaurem Natron, Filtriren, Fällung des Filtrats mit Salzsäure (— es fällt Cholalsäure) und Zersetzung der durch schwefelsaures Natron gefällten Substanzen durch Salzsäure, Eindünsten im Wasserbade, Extaction mit Wasser, nachher mit Aether (Rückstand = Choloïdinsäure) erhalten.

Kommt es nur darauf an, zu bestimmen, ob sich irgend eine Gallensäure in einer Substanz befindet (gleichgültig,

ob es Cholalsäure, Choloïdinsäure, Glyco- oder Tauro-cholsäure ist), so giebt nach Abscheidung etwa vorhandener Eiweisskörper durch Kochen und Filtriren die Pettenkofersche Probe die Entscheidung.

Die Pettenkofer'sche Probe wird auf folgende Weise angestellt:

Man bringt etwas von der zu untersuchenden Substanz in ziemlich concentrirter Lösung oder in etwas Wasser zertheilt in ein Probirglas, fügt ein sehr kleines Stückchen Zucker hinzu und löst dies in der Flüssigkeit unter Umschütteln. Dann fügt man einige (2 bis 3) Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzu, schüttelt das Gemisch um und prüft mit der Hand aussen am Glase die Temperatur. Ist diese so hoch, dass die Berührung schmerzhaft ist, so lässt man ohne weiteres Umschütteln sie erst etwas abkühlen, ehe man von Neuem concentrirte Schwefelsäure hinzufügt; ist sie nur warm zu nennen, so kann man vorsichtig wieder einige Tropfen Säure zufügen. Die Temperatur darf nie über 70° steigen. Ist schon viel Schwefelsäure zugesetzt, so tritt durch neu hinzugefügte Tropfen derselben nicht mehr so starke Temperaturerhöhung ein, man hat daher besonders im Anfange der Probe grosse Vorsicht zu beobachten. Ist nur eine der Gallensäuren in der Flüssigkeit, so tritt beim allmäligen Zusatz der Schwefelsäure endlich (man gebracht meist viel Schwefelsäure) eine schöne kirschrothe Färbung der Flüssigkeit an den Stellen ein, wo die einfliessende Schwefelsäure die Flüssigkeit berührt. Schäumt die Flüssigkeit, so erscheint diese Purpurfärbung zunächst meist am Schaume. Beim Umschütteln verschwindet die Färbung oft wieder, wird aber dann durch noch einige hinzugefügte Tropfen Säure dauernd erzeugt. Die einmal eingetretene schöne purpurrothe Färbung der Flüssigkeit erhält sich dann meist wochenlang, indem sie beim Stehen nur etwas dunkler und mehr bläulich wird, während im

Anfange die Farbe ein reineres Roth ist. Ist keine der oben genannten Gallensäuren in der Flüssigkeit, so wird dieselbe meist auch bei vorsichtigem Zusatz von Schwefelsäure endlich braun oder schwarz, und ist diese Farbe einmal eingetreten, so kann Fortsetzung dieser Prüfung nichts mehr nützen. Einer Verwechselung der Purpurfärbung, welche durch Schwefelsäure, Zucker und Gallensäuren entsteht, mit der braunen Färbung, welche andere Substanzen mit concentrirter Schwefelsäure geben, kann man nicht wohl ausgesetzt sein, wenn man jene Färbung nur einmal gesehen hat. Hat man zu viel Zucker im Anfange der Probe zugefügt, so wird dieser leicht durch die Schwefelsäure braun und es wird dann die Farbe nicht rein. Ebenso hindert die Anwesenheit von vielen anderen, besonders leicht zersetzbaren Substanzen oder Farbstoffen die Feinheit der Probe, da die Braunfärbung durch fremde Substanzen dann die Purpurfarbe verdeckt; man trennt daher zweckmässig die zu untersuchenden Gallensubstanzen von anderen Stoffen, indem man sie mit Alkohol extrahirt, mit Blutkohle entfärbt u. s. w. (siehe hierüber im 2. Abschnitt: Harn-Untersuchung auf Gallensäuren).

Hyocholalsäure ($C^{50}H^{40}O^{8}$). Diese Säure, welche mit Glycin und Taurin gepaart in der Schweinegalle gefunden ist, löst sich leicht in Alkohol, auch in Aether. nicht in Wasser. Sie krystallisirt schwer in kleinen Warzen und ihre Alkalisalze werden wie Seifen durch concentrirte Salzlösungen gefällt. Beim Kochen mit Salzsäure giebt sie Hyodyslysin ($C^{50}H^{38}O^{6}$), welches dem Dyslysin sehr ähnlich und nach der Formel homolog ist.

Diese Hyocholalsäure giebt auch die Pettenkofer'sche Reaction.

§. 16.

Glycerin und seine Verbindungen.

Glycerin ($C^{6}H^{8}O^{6}$). Eigenschaften. Syrupdicke, farb- und geruchlose, süssschmeckende, sehr hygroskopische, in Wasser oder Alkohol leicht lösliche, in Aether da-

gegen unlösliche Flüssigkeit. Die Lösungen sind ohne Reaction auf Lakmus. Das Glycerin kann sich sowohl mit Säuren, als auch mit Alkalien, Erden oder Metalloxyden verbinden und lässt sich seiner Verbindungsweisen wegen als dreibasischer oder vielmehr dreisäuriger Körper (Alkohol) ansehen. Es kann sich nämlich mit 1 oder 2 oder 3 Atomen Säure verbinden, und zwar treten für jedes eintretende Atom Säure 2 Atome Wasser aus. Man nennt die Verbindungen des Glycerins mit Säuren Glyceride, und zu ihnen gehören die Fette. Nur durch Trennung dieser Verbindungen erhält man Glycerin, frei ist es noch nirgends gefunden.

Bei der Behandlung des Glycerins mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit concentrirtem Aetzkali oder mit Bierhefe in verdünnter Lösung hingestellt, bildet sich Ameisensäure; bei der ersten Behandlung ausserdem Kohlensäure, bei der 2ten und 3ten Essigsäure, bei der 3ten hauptsächlich Propionsäure. Mit Oxalsäure erwärmt, liefert es Ameisensäure. Für sich erhitzt, destillirt es nur zum Theil unzersetzt, ein anderer Theil zerfällt unter Entwickelung verschiedener Gase und Flüssigkeiten. Mit Hodensubstanz in der wässrigen Lösung monatelang hingestellt, liefert es Zucker und dessen Spaltungsproducte.

Glyceride. Die im thierischen Organismus vorkommenden Glyceride sind wohl fast alle solche, die auf 1 Atom Glycerin 3 Atome Säure enthalten. Sie sind fast alle unlöslich in Wasser, löslich in heissem Weingeist oder Aether. Die Glyceride, welche mit der Oelsäure oder den Säuren der Gruppe $C^nH^nO^4$ gebildet sind, stellen die gewöhnlichen Fette dar. Sie sind alle künstlich darstellbar.

Fette. Eigenschaften. Sie sind unlöslich in Wasser, bei hinreichender Abkühlung erstarrend, bei höherer Temperatur flüssig, nicht oder nur unvollstandig flüchtig. Beim starken Erhitzen bildet sich Acroleïn, dessen die Schleimhäute stark reizende Dämpfe leicht zu erkennen

sind. Die Fette sind meist unlöslich in kaltem, löslich in heissem Weingeist, in kaltem und besonders alle leicht in kochendem Aether, flüchtigen Oelen, z. B. Steinkohlenöl, Terpentinöl. Durch Kochen der Fette mit Alkalilaugen, Baryt oder Kalkmilch erhält man Seifen und freies Glycerin. Beim Stehen der Fette mit Wasser oder andauerndem Erhitzen mit Wasser erhält man eine wässrige Lösung von Glycerin und die Fettsäuren schwimmen darauf nebst dem unzersetzt gebliebenen Fette. Beim Stehen der Fette in Berührung mit atmosphärischer Luft, besonders bei Gegenwart von Eiweissstoffen oder Metallen, tritt allmälige Oxydation der Fette (Ranzigwerden) und Trennung in Glycerin und Säuren ein. Je niedriger der Schmelzpunkt, desto grösser ist, das Uebrige gleich gesetzt, die Zersetzlichkeit. Von verdünnten Säuren werden sie in der Kälte nicht angegriffen, von concentrirten, besonders Schwefelsäure, mehr oder weniger schnell in Säure und Glycerin zerlegt, oder deren Zersetzungsproducte.

Die Fette reagiren neutral, sind farb- und geschmacklos, lösen manche Farbstoffe, z. B. Hämatin, auf und werden meist mit etwas Farbstoff impregnirt (gelb) gefunden. Sie sind sehr wenig löslich in Seifenlösungen, Eiweiss oder Leimlösungen, leichter löslich in Flüssigkeiten, welche Gallensäuren enthalten. Die im thierischen Organismus gefundenen und genauer untersuchten Fette enthalten nur Säuren, deren Atomzahl des Kohlenstoffes durch 4 theilbar ist. Sie sind alle ohne Einwirkung auf polarisirtes Licht. Mit schleimigen oder eiweisshaltigen Flüssigkeiten geschüttelt, gehen die flüssigen Fette in sehr feine Zertheilung (Emulsion) über; die Fetttheilchen sind dabei an ihrer Oberfläche von einem Häutchen des Eiweissstoffes, Schleimes u. s. w. überzogen.

Trennung und Nachweis. Wegen ihrer Nichtflüchtigkeit und Unlöslichkeit in Wasser oder kaltem Weingeist

ist es leicht, andere Stoffe von den Fetten zu trennen. Lösungen bringt man zu dem Zwecke zur Trockne im Wasserbade und Luftbade, extrahirt den gepulverten Rückstand mit Aether oder kochendem Alkohol, indem man ihn in einen Kolben bringt, mit Aether oder Alkohol einige Zeit stehen lässt, dann auf dem Wasserbade zum Kochen erhitzt, heiss filtrirt, am besten mit Hülfe des Wasserbadtrichters. Man wiederholt die Extraction des ungelöst gebliebenen Theils mehrmals, wenn man alles Fett aus demselben entfernen will. Das Filtrat dampft man in Becherglas zur Trockne ein auf leicht erwärmtem Wasserbade, extrahirt den Rückstand mit Wasser und kaltem, schwachen Weingeist; was dann zurückbleibt, sind Fette. Etwaige Verunreinigungen derselben mit Dyslysin und Cholesterin würden sich beim Auflösen im heissen Alkohol und Erkaltenlassen ergeben, da hier das Dyslysin sich nicht lösen, das Cholesterin aber beim Erkalten und Verdunsten an der Luft herauskrystallisiren würde (siehe Cholesterin).

§. 17.

Die einzelnen Fette.

Stearin (Tristearin). Eigenschaften. Das Stearin ist = 3 Aequivalente Stearinsäure + 1 Aequiv. Glycerin — 6 Aequiv. Wasser. Das festeste, am schwersten schmelzbare Fett des Organismus. In heissem Alkohol oder Aether ist es schwerer löslich als die übrigen Fette und wird beim Erkalten zuerst ausgeschieden, gewöhnlich in rectangulären Tafeln, seltener in rhombischen Prismen. Der Schmelzpunkt soll 63° sein, er wechselt jedoch je nach der Behandlung, welche das Stearin vorher erfahren hat, zwischen 53° und 66°, ebenso wird es je nach der Intensität der vorgehenden Erhitzung bei 51° oder schon bei 61° wieder fest.

Palmitin (Tripalmitin). Zusammensetzung homolog dem Stearin. Es ist wenig löslich in kaltem absoluten

Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol oder Aether. Beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung scheiden sich feine Nadeln von Palmitin aus. Ist es mit Stearin gemischt, so scheidet sich ein Gemenge (oder Verbindung) von Stearin und Palmitin in Kugeln aus, welche aus radial auf einen Punkt gestellten Blättchen und Nadeln, die oft grashalmartig gewunden sind, bestehen. Das Gemenge hielt man früher für ein besonderes Fett, Margarin. Wie das Stearin, so hat auch das Palmitin verschiedene Schmelz- und Erstarrungspunkte, je nachdem es vorher behandelt worden war. Schmelzpunkte sind 46°, 61°,7, 62°,8, als Erstarrungspunkt wird 45° angegeben.

Oleïn (Trioleïn). In reinem Zustande farbloses Oel bei gewöhnlicher Temperatur, löst einen grossen Theil von Stearin und Palmitin auf. An der Luft wird es theilweise oxydirt und hierbei gelb gefärbt. Es ist löslich in absolutem Alkohol oder Aether, weniger in kaltem Weingeist, leicht in heissem Weingeist. Bei der trockenen Destillation giebt es ausser den Producten, welche auch andere Fette geben, noch Sebacylsäure (Fettsäure).

Butyrin, Capronin. Caprylin, Caprinin, Myristin, Butinin sind noch zu wenig untersucht,

Trennung und Nachweis. Eine genügende Methode, die unzersetzten Fette von einander zu trennen, ist noch nicht gefunden; man muss sich daher begnügen, die gesuchten Körper dadurch nachzuweisen, dass man eine unvollkommene Trennung durch Abgiessen und Auspressen bei niedriger Temperatur bewirkt, oder nach Verseifung mittelst Alkalien oder alkalischen Erden oder Bleioxyd die Trennung der Säuren von einander mittelst partieller Fällung (siehe §§. 11 und 12 die hierhergehörigen Säuren) versucht.

1) Eine für die meisten Fälle ausreichende Trennung erhält man durch Auspressen des erkalteten Fettes zwischen

Fliesspapier und Umkrystallisiren des festen Theiles aus wenig keissem Alkohol oder Aether.

2) Die Verseifung nimmt man am zweckmässigsten in einem Silberkessel oder in einem eisernen Kesselchen (neue Sandbadschale) vor. Man kocht die zu untersuchenden Fette mit wässriger concentrirter Natronlauge im Ueberschuss so lange, bis die Fettaugen auf der Oberfläche ganz verschwunden sind, während man das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit wieder ersetzt, bringt dann die Flüssigkeit in ein Becherglas, fügt Chlornatrium in Substanz so lange in einzelnen Portionen hinzu, als es sich noch löst beim Umrühren, lässt sich dann unter Erwärmen im Wasserbade und nachherigem Erkalten die Seife oben sammeln und zusammenkleben, nimmt dann die erstarrte Masse ab, trocknet mit Fliesspapier ab, bringt sie in Wasser und zersetzt mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Die fetten Säuren können dann nach den früher angegebenen Methoden untersucht werden.

Handelt es sich darum, zu entscheiden, ob Stearin und Palmitin oder nur die Säuren derselben vorhanden sind, so würde die trockene Destillation (Entwickelung von scharf riechendem Gase, Acroleïn), die Leichtlöslichkeit der Säuren in Natronlauge beim Erwärmen, gegenüber der nur sehr allmälig erfolgenden Verseifung der Fette, Aufschluss geben. Sind die Fette frei von Säuren, die nicht mit Glycerin verbunden sind, so giebt ihre heisse alkoholische Lösung mit einer heissen alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag, während freie Stearinsäure oder Palmitinsäure gefällt werden.

Oleophosphorsäure wird aus Gehirn- oder Nervensubstanz durch Extraction derselben mit Aether, Abdestilliren des Aethers und Extraction des Rückstandes mit kaltem Alkohol, dem man einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt hat, gewonnen. Man

lässt den Alkohol bei niedriger Temperatur verdunsten, löst den Rückstand in Aether. Beim Kochen mit Wasser löst sich unter Zersetzung dieser Säure Phosphorsäure in Wasser, und Oleïn scheidet sich aus.

Glycerinphosphorsäure ist vielleicht im Gehirn und im Eidotter enthalten; zum Nachweis derselben würden nur Analysen führen können, zu deren Ausführung nur das Studium der grossen chemischen Werke und Specialabhandlungen befähigen kann.

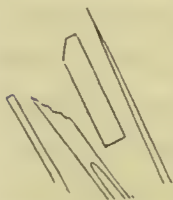
§. 18.

Amide.

Eigenschaften. Farblose, krystallinische Substanzen, löslich in Wasser, nicht ohne Zersetzung flüchtig, ohne Reaction auf Lakmus. Durch Behandlung mit salpetriger Säure werden sie in Stickstoff, Wasser und die Säure zerlegt, deren Radical in ihnen enthalten ist. Ihre verdünnten Lösungen werden von Bleisalzen nicht gefällt. Sie sind bereits durch Synthese dargestellt.

Harnstoff (Carbamid, Amid der Kohlensäure), ($C^2 H^4 N^2 O^2$). Eigenschaften. Der Harnstoff bildet lange, vierseitige, nadelförmige, meist innen hohle Prismen *(Fig. 7.)*, welche entweder unregelmässig zackig oder mit rechtwinklich zu den Seitenkanten aufgesetzter Endfläche enden, selten ausser dieser Fläche noch eine schräg aufsitzende Endfläche tragen. Der unreine Harnstoff krystallisirt oft in breiten Tafeln, Die Krystalle sind nicht hygroscopisch und wasserfrei, wenn sie getrocknet sind, lassen sich ohne Zersetzung auf 120° erhitzen, schmelzen beim weiteren Erhitzen, und dann tritt schnell Zersetzung ein. In heissem Wasser löst sich der Harnstoff in jedem Verhältnisse. Ein Gewichtstheil desselben löst sich in einem Gewichtstheil kalten Wasser oder kochenden Alkohol, nur in 5 Gewichtstheilen kalten Alkohol. In

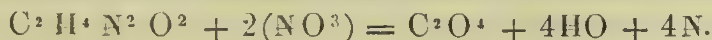
Fig. 7.



wasser- und alkoholfreiem Aether ist er nur sehr wenig löslich. Wasser oder alkoholhaltiger Aether auf Harnstoff geschüttet, giebt zwei Flüssigkeitschichten, indem der Harnstoff dem Aether Wasser und Alkohol entzieht und darin zerfliesst, während etwas Harnstoff sich im Aether löst. Der Harnstoff verbindet sich mit Säuren und mit Basen, und diese Verbindungen können wieder sich mit Basen oder Säuren verbinden. Eine kalte concentrirte Harnstofflösung wird durch Salpetersäure, im Ueberschusse zugesetzt, gefällt; der Niederschlag ist salpetersaurer Harnstoff (NO^5, HO, $C^2H^4N^2O^2$). Ebenso wird concentrirte Harnstofflösung durch Oxalsäure, im Ueberschusse zugesetzt, als oxalsaurer Harnstoff gefällt. Kocht man Harnstofflösung mit Quecksilberoxyd, so erhält man Verbindungen desselben mit diesem Oxyde.

Lässt man Kochsalz oder andere neutrale Alkalisalze mit Harnstoff allmälig aus einer Lösung krystallisiren, so krystallisiren sie zusammen, lassen sich aber durch Umkrystallisiren leicht wieder trennen. Kochsalz krystallisirt aus einer etwas harnstoffhaltigen Lösung meist zunächst in Octaëdern, durch Umkrystallisiren erhält man Würfel. Mehrere Salze, welche in Alkohol unlöslich sind, sind in alkoholischer Harnstofflösung etwas löslicher, z. B. schwefelsaure Salze, Ferrocyankalium.

Zersetzungen. 1) Durch salpetrige Säure wird Harnstoff schnell in Stickstoff, Kohlensäure und Wasser zersetzt:



$$C^2H^4N^2O^2 + 2(NO^3) = C^2O^4 + 4HO + 4N.$$

2) Durch fortgesetztes Kochen der wässerigen Lösung, längeres Stehen mit Alkalilauge oder Kalkmilch wird Harnstoff allmälig, durch Kochen mit Aetz- oder kohlensauren Alkalien schnell in Kohlensäure und Ammoniak unter Wasseraufnahme zersetzt.



$$C^2H^4N^2O^2 + 2HO = C^2O^4, N^2H^6.$$

3) Dieselbe Umsetzung geschieht allmälig durch Fermente (Blasenschleim u. s. w.) oder beim Erhitzen der wässerigen Lösung im zugeschmolzenen Glasrohr auf 180° oder beim Erhitzen des Harnstoffes mit Schwefelsäure auf 180°.

4) Erhitzt man feuchten Harnstoff für sich schnell, so erhält man fast nur Kohlensäure und Ammoniak; beim allmälig gesteigerten Erhitzen des getrockneten Harnstoffes bildet sich neben Ammoniak entweder Biuret oder Amelid oder Cyanursäure; die letztere liefert beim weiteren Erhitzen Cyansäure.

5) Durch Chlor oder unterchlorigsaure Alkalien wird Harnstoff zu Stickstoff, Kohlensäure und Salzsäure oxydirt.

Salze des Harnstoffes.

Salpetersaurer Harnstoff ($C^2H^4N^2O^2$, HO, NO^5) krystallisirt in rhombischen dünnen Blättchen und Tafeln oder in sechsseitigen Tafeln. *(Fig. 8.)* Die vierseitigen rhombischen Krystalle zeigen spitze Winkel von 82°. Dieses Salz ist schwer löslich in kalter Salpetersäure, leichter löslich in kaltem und viel leichter in heissem Wasser, weniger löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, reagirt stark sauer, zersetzt sich bei 140° in Stickoxydul, Harnstoff, Kohlensäure und salpetersaures Ammoniak, ebenso beim fortgesetzten Kochen der wässerigen Lösung. Schnell erhitzt verpufft er ohne Rückstand.

Fig. 8.



Oxalsaurer Harnstoff ($C^4H^2O^8$, $3(C^2H^4N^2O^2)$) krystallisirt meist in rhombischen oder sechsseitigen Tafeln, ähnlich dem salpetersauren Harnstoff, ist schwer löslich in kaltem Wasser, noch schwerer in kaltem Alkohol (1 Theil in 62 Theilen Alkohol). Die Krystalle sind leicht dick und gross zu erhalten, aber die Formen und Winkel sind nicht so constant, als die des salpetersauren Harnstoffes.

Mit salpetersaurem Quecksilberoxyd geht der Harnstoff drei verschiedene Verbindungen ein, nämlich es kann sich eine Verbindung von 1 Aequival. Harnstoff mit 1 Aequival. Salpetersäure und entweder 2 oder 3 oder 4 Aequival. Quecksilberoxyd bilden. In diesen 3 Verbindungen ist also das Verhältniss des Harnstoffes zur Salpetersäure constant, und der Gehalt an Quecksilberoxyd variirt. Diese Salze stellen alle weisse schwere Niederschläge dar; man erhält das 4 Aequival. HgO enthaltende Salz durch Hinzufügen von überschüssiger sehr verdünnter Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zur verdünnten Harnstofflösung, es krystallisirt in Nadeln, welche radial gestellt Körner bilden. Die 3 Aequival. HgO enthaltende Verbindung erhält man durch Fällung einer Harnstofflösung mit verdünnter Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, indem man die letztere so lange hinzufügt, als sich noch ein Niederschlag bildet. Lässt man den Niederschlag an einem 40° bis 50° warmen Orte stehen, so verwandelt er sich grösstentheils in sechsseitige Tafeln, welche die obige Zusammensetzung zeigen. Die Verbindung, welche 2 Aequival. HgO enthält, bekommt man durch Einbringen einer Lösung von salpetersaurem Harnstoff in eine mässig verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so lange, bis eine Trübung sich zu zeigen anfängt. Man filtrirt die letztere ab, und beim Stehen des Filtrates setzen sich krystallinische Krusten von kleinen, rechtwinkligen, zusammengehäuften Tafeln ab, welche die obige Verbindung darstellen.

Zertheilt man die Niederschläge in Wasser und leitet einen Strom Schwefelwasserstoff hindurch, so erhält man beim Verdunsten der filtrirten Lösung im Wasserbade Krystalle von salpetersaurem Harnstoff. Es tritt jedoch während dieses Abdampfens in der Hitze mindestens theilweise Zersetzung ein.

Trennung und Nachweis. Der Harnstoff bietet wegen seiner Zersetzlichkeit und Löslichkeit in fast allen Flüssigkeiten viele Schwierigkeiten hinsichtlich seiner Trennung von anderen Substanzen. Man hat sich besonders zu hüten, wässerige Lösungen von Harnstoff in hoher Temperatur zu erhalten, besonders wenn sie nicht vollständig neutral sind. Hat man daher auf geringe Spuren von Harnstoff zu untersuchen, so thut man gut, im Vacuum über Schwefelsäure bei gewöhnilcher Temperatur zu verdunsten. Will man wässerige Lösungen von Harnstoff im Wasserbade verdunsten, so füge man von Zeit zu Zeit etwas Alkohol hinzu. Aus festen Rückständen von Flüssigkeiten extrahirt man den Harnstoff mit Alkohol. Man filtrirt den Alkoholextract in ein Becherglas, verdunstet im Wasserbade fast zur Trockne und extrahirt den Rückstand mit vielen einzelnen Portionen Aether, indem man mittelst eines Glasstabes den Extractrückstand und Aether gut durcheinanderrührt, absetzen lässt und filtrirt, eine andere Portion Aether aufschüttet u. s. w. Den Aetherextract verdunstet man bei mässiger Temperatur (oder destillirt ab) und lässt den Rückstand 24 Stunden stehen. War Harnstoff zugegen, so zeigt er sich dann krystallisirt. Durch einige Tropfen Wasser kann man ihn lösen, die Lösung auf ein Uhrglas bringen und mit dieser Lösung Proben anstellen: 1) Form der Krystalle unter dem Mikroskop, deren Veränderung durch Salpetersäure; 2) Niederschläge durch Salpetersäure oder Oxalsäure; 3) Verhalten gegen salpetrige Säure, oder Quecksilber und Salpetersäure in der Hitze oder unterchlorigsaures Natron; 4) gegen salpetersaures Quecksilberoxyd. Man thut gut, sich über die Anwesenheit von Ammoniaksalzen durch Zusatz einiger Tropfen Platinchlorid zu einer Probe zu überzeugen, da auch Ammoniak die Proben 3 und 4 wie Harnstoff giebt.

Picard's Methode der Trennung.*) Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit einer grossen Menge Alkohol versetzt, wo nöthig mit Essigsäure schwach angesäuert, zum Kochen erhitzt, dann filtrirt, sind viele Eiweissstoffe, überhaupt viel ungelöste Stoffe, so werden diese in einem Tuche in einer Handpresse ausgepresst. Die ablaufenden Filtrate werden mit etwas Gyps versetzt und eingedunstet zur Trockne, mit Alkohol extrahirt, filtrirt, das Filtrat verdunstet, der Rückstand mit einem Gemisch von 1 Theil Aether und 2 Theilen absoluten Alkohol extrahirt, filtrirt, der Rückstand des Filtrates in Wasser gelöst, mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit, das Schwefelblei abfiltrirt nach Erwärmung zur Austreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes. Das so erhaltene Filtrat wird mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt, nach Liebig's Vorschriften (siehe unten: Bestimmung des Harnstoffes im Harne nach Liebig) der Niederschlag abfiltrirt, in etwas Wasser zertheilt, mit Schwefelwasserstoff das Quecksilber gefällt, erwärmt, filtrirt, das Filtrat gehörig eingedunstet soll den salpetersauren Harnstoff zurücklassen.

Diese Methode ist sehr umständlich und liefert wohl immer Ammoniaksalze statt salpetersauren Harnstoff.

3) Sind grössere Mengen von Harnstoff in einer Flüssigkeit, z. B. im Harn selbst, so ist die Trennung desselben von anderen Stoffen nicht schwierig. Man dunstet die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz ab, übergiesst mit Alkohol, rührt gut durch einander, filtrirt, verdunstet den Alkoholextract zum Syrup, versetzt mit Salpetersäure etwas länger als noch ein Niederschlag (salpetersaurer Harnstoff) entsteht, lässt dann einige Stunden möglichst kalt stehen,

*) Picard, de la présence de l'urée dans le sang etc. Thèse. Strasbourg 1856.

filtrirt, presst die Krystallmasse zwischen Filtrirpapier, löst sie dann in Wasser und fügt kohlensauren Baryt so lange hinzu, als sich derselbe noch unter Aufbrausen löst, und erhält durch Abdampfen der Flüssigkeit zum Syrup, Extraction mit Alkohol, Filtriren und Verdunsten des Alkoholextractes ziemlich reinen Harnstoff.

§. 19.

Taurin ($C^4H^7NS^2O^6$), Amid der Isäthionsäure. Eigenschaften. Farblose, harte, oft ziemlich grosse, lange, vierseitige oder sechsseitige Prismen und Pyramiden; geruchlos; in 15—16 Theilen kalten Wassers oder in 573 Theilen starken Weingeistes löslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol, dagegen in heissem Weingeist oder Wasser löslicher als in der Kälte; unlöslich in Aether. Die Lösungen reagiren neutral. Das Taurin enthält Schwefel in einer Weise, dass es nicht möglich ist, ihn durch Kochen mit Aetzalkalilaugen als Schwefelmetall zu erhalten und ihn so nachzuweisen; man erkennt den Schwefelgehalt durch Bildung von Schwefelsäure beim Schmelzen des Taurin mit Alkali und Salpeter. Man hat Taurin noch nicht mit anderen Körpern verbinden können. Beim Erhitzen bis 240° (unter dieser Temperatur bleibt es unzersetzt) liefert es essigsaures Ammoniak und ein dickes braunes Oel. An der Luft stark erhitzt, entzündet es sich und liefert Dämpfe von schwefeliger Säure. Mit concentrirter Kalilauge gekocht, liefert es essigsaures und schwefeligsaures Alkali. In concentrirten Säuren löst es sich und bleibt selbst beim Kochen unzersetzt. Es wird durch kein Metallsalz aus seinen Lösungen gefällt, auch nicht durch Phosphormolybdänsäure.

Trennung und Nachweis. Die Trennung des Taurin von anderen Stoffen ist wegen des Mangels der Fällbarkeit durch Metallsalze, sowie wegen der Schwerzersetzlichkeit desselben meist nicht schwierig. Von Glycin ist es noch am schwierigsten zu trennen. Hat man grössere Men-

gen beider Körper, so kann man die Lösung beider mit Salzsäure abdampfen, den Rückstand mit absolutem Alkohol behandeln oder durch Krystallisation trennen, da das Taurin früher auskrystallisirt, als das Glycin. Ferner kann man Glycin durch Kochen mit Salpetersäure zerseten, während Taurin hierdurch nicht verändert wird; durch Extraction mit Alkohol würde man dann die Zersetzungsproducte des Glycin entfernen.

Zum Nachweis des Taurin dient neben dem Verhalten gegen concentrirte Säuren und der Entwickelung von schwefeliger Säure beim Verbrennen hauptsächlich der Nachweis des Schwefels. Eine Probe mit Aetzkali auf Silberblech erhitzt, giebt keinen schwarzen Fleck von Schwefelsilber (wie es das Cystin u. s. w. thun), aber durch Glühen von Taurin mit salpetersaurem Kali und kohlensaurem Natron erhält man eine Masse, die in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, durch Chlorbaryum eine Fällung von schwefelsaurem Baryt giebt. Hat man Taurin mit schwefelsauren Salzen zusammen, so löst man beide in Wasser, fällt mit salpetersaurem Baryt und etwas Salpetersäure, erwärmt, filtrirt, verdunstet das Filtrat, fügt zum Rückstande noch salpetersauren Baryt und trockenes kohlensaures Natron und schmilzt das Gemenge im Silbertiegel oder Porcellantiegel und löst nach dem Erkalten die Masse in Wasser und Salzsäure. Bleibt ein ungelöstes feines Pulver in der Salzsäure ungelöst, so ist dies schwefelsaurer Baryt und deutet an, dass die untersuchte Substanz schwefel-, resp. taurinhaltig war.

§. 20.

Glycin, Leucin.

Glycin und Leucin schliessen sich in ihrem Verhalten den Amiden *) an, können aber auch als Aminsäu-

*) Gerhardt, Traité de Chimie organique. T. IV. p. 766.

ren*) betrachtet werden. Sie sind einander homolog in der Zusammensetzung, analog in ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure, gegen Säuren und Basen, unterscheiden sich dagegen durch Flüchtigkeit und Veränderung durch Fermente, die das Leucin, nicht das Glycin zeigt.

Glycin (Glycocoll, Leimzucker) [$C^4H^5NO^4$]. Eigenschaften. Farblose, durchsichtige, oft grosse rhombische Krystalle oder vierseitige Prismen, von süssem Geschmack, geruchlos, bei 178° schmelzend und sich zersetzend. In 4 Thl. kalten Wasser, schwerer in heissem Weingeist löslich, fast unlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Die Lösungen reagiren sauer. Das Glycin geht mit Säuren oder Metalloxyden oder Salzen krystallisirende Verbindungen ein. Glycinlösungen lösen Kupferoxydhydrat bei neutraler oder alkalischer Reaction der Lösung zu einer schön blauen Flüssigkeit auf und beim Kochen tritt keine Veränderung dieser Lösung ein, diese Flüssigkeit enthält Glycinkupferoxyd; ebenso verbindet sich das Glycin direct mit Bleioxyd oder Silberoxyd. Kupferoxydul wird von Glycin zu einer sehr schwach röthlichen Flüssigkeit gelöst. Durch Kochen mit Salzsäure wird es nicht verändert, seine Verbindung mit Salzsäure ist leichter löslich in Alkohol als das Glycin. Mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, zerfällt es in Kohlensäure, Blausäure und Wasser. Beim Eintragen in schmelzendes Aetzkali bildet sich unter Wasserstoff- und Ammoniakentwickelung Cyankalium und oxalsaures Kali. Durch salpetrige Säure wird es in Glycinsäure zerlegt und sich entwickelnden Stickstoff:



$$2\,(C^4H^5NO^4) + 2\,(NO^3) = C^8H^8O^{12} + 2HO + 4N.$$

Aehnliche Zersetzung (nur ClH statt HO) bewirkt Chlor beim Einleiten in eine Lösung von Glycin in Kalilauge.

---

*) Limpricht und Schwanert, Woehler und Liebig, Annalen Bd. Cl. p. 295. 1857. Bd. CII. p. 221.

Fermente scheinen nicht auf Glycin zu wirken. Kochen mit verdünnten Alkalien zersetzt Glycin so wenig als diese Behandlung mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure.

Trennung und Nachweis. Die Leichtlöslichkeit in Wasser, Unlöslichkeit in Alkohol und Aether machen es bei nicht zu geringer Menge des Untersuchungsmaterials ziemlich leicht, das Glycin von den meisten anderen Stoffen zu trennen. Von einigen ähnlichen Stoffen, auch von Chlornatrium theilweise, kann man es dadurch trennen, dass das salzsaure Glycin in Alkohol leichter löslich ist als das freie Glycin. Rücksichtlich seiner Trennung von Leucin, Taurin u. s. w. siehe diese in §§. 19. und 21.

Der Geruch nach Blausäure, welcher bei Erhitzen von Glycin mit Schwefelsäure und Braunstein auftritt, die Bildung von Ammoniak und Oxalsäure beim Schmelzen mit Aetzkali sind ausser den Krystallformen und dem Verhalten gegen Kupferoxydhydrat die hauptsächlichsten Anhaltspunkte zum Nachweis des Glycin.

§. 21.

Leucin ($C^{12}H^{13}NO^{4}$). Eigenschaften. Weisse Körner und Kugeln, aus radial um einen Punkt gestellten Krystallblättchen, deren Winkel noch nicht bestimmt sind, bestehend *(Fig. 9.)*. Haben sich die Krystalle in einer Flüssigkeit gebildet, in welcher auch amorphe Körper gelöst sind, so zeigen die entstehenden Körner höchstens radialstrahlige Streifung, oft eine concentrische Schichtung, sind dann meist gelb gefärbt. Es krystallisirt aus seinen Lösungen meist langsam aus und bildet aus den obigen Kugeln bestehende Häute an den Oberflächen der Flüssigkeiten.

Fig. 9.



Das Leucin löst sich in 28 Theilen kalten Wassers oder 625 Theilen kalten absoluten Alkohols. In heissem Alkohol löst es sich ziemlich leicht, fast in jedem Verhältniss

in heissem Wasser. In Aether ist es sehr wenig, in Ammoniak, verdünnten Säuren oder Alkalien sehr leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure kann man es ohne Zersetzung lösen und damit erwärmen.

Wird Leucin auf 160° — 170° vorsichtig erhitzt und erhalten, so sublimirt es unverändert; bei schneller höherer Erhitzung schmilzt es und zersetzt sich unter Verflüchtigung von Amylamin, Kohlensäure und Ammoniak.

Es löst Metalloxydhydrate, besonders beim Erwärmen, auf, so z. B. Kupferoxydhydrat, und diese Lösung wird selbst beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge nicht verändert. Auch Schwefelmetalle werden durch Leucin etwas gelöst. Löst man möglichst viel Leucin in Salpetersäure auf, so scheidet sich eine Verbindung von Salpetersäure mit Leucin ($C^{12}H^{13}NO^{4}$, HO, NO^{5}) krystallinisch ab; diese kann als gepaarte Verbindung mit Basen Salze bilden. Beim Erwärmen mit Salpetersäure zersetzt sich Leucin. Durch salpetrige Saure wird es in Leucinsäure unter Stickstoffentwickelung verwandelt. Mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erhitzt, liefert es Cyanbutyl (riecht nach Bittermandelöl), mit concentrirter Schwefelsäure und Braunstein Baldriansäure. Mit Aetzkali geschmolzen oder mit Alkalilauge stehen gelassen oder in einer Lösuug mit Fermenten (faulenden Stoffen) längere Zeit stehen gelassen, giebt es Baldriansäure und Ammoniak.

Verdampft man Leucin auf Platinblech mit Salpetersäure zur Trockne, fügt einige Tropfen Natronlauge hinzu und concentrirt die Lösung, so zieht sie sich endlich in einen ölartigen herumrollenden Tropfen zusammen.

Trennung und Nachweis. Wegen der leichten Zersetzbarkeit müssen die Operationen zur Trennung und zum Nachweis des Leucin schnell ausgeführt werden; auch producirt man leicht durch diese Operationen Leucin, wenn man nicht schnell und sorgsam verfährt, so lange Leim- oder

Eiweissstoffe in der zu untersuchenden Substanz sich befinden. Da faulende Substanzen thierischen Ursprungs stets Leucin enthalten, so muss es von Wichtigkeit sein, diese Bildung durch Fäulniss unmöglich zu machen, um die Sicherheit zu erlangen, ob wirklich die frische Substanz Leucin enthielt. Man muss daher alle Stoffe, welche man auf Leucin untersuchen will, frisch in Arbeit nehmen. Ist die Flüssigkeit von Geweben darauf zu untersuchen*), so zerkleinert man die Substanzen durch Schneiden und Reiben möglichst, rührt den Brei mit kaltem Wasser an, filtrirt durch reine Leinwand, presst aus und spült mit Wasser nach, presst wieder aus. Das Wasserextract coagulirt man durch Kochen, indem man zugleich etwas Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzufügt, wenn die Flüssigkeit alkalisch reagirt, filtrirt dann, fällt das Filtrat mit essigsaurem Bleioxyd, die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, verdunstet das Filtrat im Wasserbade zur Trockne, extrahirt mit kochendem Alkohol den Rückstand, filtrirt und erhält dann beim Hinstellen des zum Syrup im Wasserbade verdunsteten Extractes nach ein oder mehreren Tagen Leucin in Kugeln, wenn dasselbe überhaupt vorhanden war.

Flüssigkeiten kann man sogleich mit dem doppelten Volumen Alkohol mischen, gut umrühren und unter Neutralisation mit Essigsäure (wenn die Flüssigkeit alkalisch war) im Wasserbade bei 100° coaguliren, das Filtrat zur Trockne eindunsten und den Rückstand mit etwas concentrirter Lösung von schwefelsaurem Natron erhitzen, filtriren, das Filtrat verdunsten, mit Alkohol den Rückstand kochen und filtriren. Beim Verdunsten und Stehen des Rückstandes von diesem alkoholischen Filtrate zeigen sich Kugeln von Leucin, wenn dies überhaupt in der Flüssig-

*) Frerichs u. Städeler, Müller Archiv 1856 p. 37.

keit vorhanden war. Diese Kugeln sind oft nur mikroskopisch deutlich zu erkennen. Hat man hinreichende Menge derselben, so trocknet man sie mit Fliesspapier ab und untersucht einzelne Proben mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein, concentrirter Schwefelsäure und Braunstein, endlich Schmelzen mit Kali und Lösen der geschmolzenen Masse in verdünnter Schwefelsäure auf Cyanbutyl einerseits und Baldriansäure und Ammoniak andererseits. Da viele Körper in küglichen, strahligen oder concentrisch geschichteten Körnern sich ausscheiden, so kann die Beobachtung dieser Form durchaus nicht als genügender Nachweis des Leucin gelten. Der Geruch des Cyanbutyls ist leicht mit dem der Blausäure (analoge Zersetzung des Glycin) zu verwechseln; die Krystallform, das Verhalten gegen schmelzendes Kali geben neben den übrigen Eigenschaften genügende Anhaltspunkte zur Untersuchung. Auf die Flüchtigkeit des Leucin bei 160—170° lässt sich nur bei genügend gebotener Quantität der zu prüfenden Substanz untersuchen und auch dann muss das Leucin bereits sehr rein sein.

§. 22.

Stoffe von unbekannter Constitution, ähnlich den Amiden, stickstoffhaltig, neutral oder alkalisch reagirend.

Kreatin.	Hypoxanthin.	Xanthoglobulin.
Kreatinin.	Xanthin.	Allantoïn.
Sarkin.	Tyrosin.	Cystin.

Kreatin ($C^8H^9N^3O^4 + 2HO$). Eigenschaften. Farblose, harte, rhombische Prismen, welche 2 Atome Krystallwasser enthalten; bei 100° werden die Krystalle unter Verlust dieser 2 Atome Wasser weiss und zerfallen. Es besitzt einen bitteren, kratzenden Geschmack; ist löslich in 74 Theilen kalten, viel leichter in heissem Wasser, fast gar nicht absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Die Lösungen

reagiren neutral. Beim Erhitzen über 100° zersetzt sich Kreatin sehr leicht. Mit stärkeren Säuren erhitzt, verliert es 2 Atome Wasser aus seiner Verbindung und wandelt sich in Kreatinin um. Mit Barytwasser gekocht, verwandelt es sich in Sarkosin und Harnstoff, beim weiteren Kochen in Ammoniak und Kohlensäure. Mit Quecksilberoxyd gekockt, liefert das Kreatin unter Abscheidung von metallischem Quecksilber oxalsaures Methyluramin. Mit seinem Aequivalent einer Säure in wässriger Lösung versetzt und im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, giebt es Salzverbindungen, die sehr unbeständig sind und sauer reagiren. Durch Metallsalze wird es höchstens theilweise gefällt.

Trennung und Nachweis.*) Zur Trennung von anderen Stoffen benutzt man die Darstellungsmethoden.

1) Aus Muskeln erhält man das Kreatin durch Auspressen der fein zerhackten Muskeln, Anrühren mit kaltem Wasser, wieder Auspressen (einige Male wiederholt), Sammeln der Extracte, Erhitzen zum Kochen, Abfiltriren der coagulirten Eiweissstoffe, Fällung des Filtrates mit Barytwasser, so lange noch ein Niederschlag entsteht, Filtriren und Abdampfen des Filtrates im Wasserbade auf ein kleines Volumen. Stellt man diesen (noch ziemlich dünnflüssigen) Rückstand 1 bis 3 Wochen ruhig zurück, so krystallisirt das Kreatin heraus und man kann dann seine Krystalle zwischen Fliesspapier trocknen, mit absolutem Alkohol waschen und aus Wasser umkrystallisiren.

2) Aus Urin erhält man es am besten durch Versetzen mit etwas Chlorcalcium und Kalkwasser, Abfiltriren des Niederschlages und Eindampfen des Filtrates zum dünnen Syrup. Man lässt einige Tage stehen, giesst dann von dem auskrystallisirten Chornatrium ab, versetzt die Flüssigkeit mit $\frac{1}{24}$ ihres Gewichtes concentrirter Chlorzinklösung und

*) Liebig Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 62. p. 257.

lässt einige Tage stehen. Ein dann gebildeter körniger Niederschlag von Clorzinkkreatinin und Kreatin wird getrocknet, in heissem Wasser gelöst, mit frischem Bleioxydhydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt, filtrirt, das Filtrat im Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit heissem Alkohol gewaschen, das Ungelöste ist Kreatin.

Das Verhalten der sonst luftbeständigen, stark glänzenden Kreatinkrystalle bei 100°, ihre Veränderung beim Kochen mit Salzsäure (siehe folg. §.), die Reduction des Quecksilberoxydes beim Kochen damit geben allein neben der Krystallform, neutralen Reaction, Mangel der Sublimirbarkeit Anhaltspunkte zur Erkennung dieses Stoffes. Am sichersten gelingt wohl seine Erkennung durch Umwandlung in Kreatinin durch Kochen mit Salzsäure, Fällung der Salzsäure mit Bleioxydhydrat, Filtriren, Eindunsten des Filtrates und Prüfung mit Chlorzink u. s. w. (siehe folg. §.).

§. 23.

Kreatinin ($C^8H^7N^3O^2$). Eigenschaften. Farblose, glänzende Prismen, nicht flüchtig, von stark alkalischem Geschmacke, bläut feuchtes rothes Lakmuspapier sehr stark. Ein Theil ist löslich in 11,5 Theilen kalten, viel leichter in heissem Wasser, in 100 Theilen kalten, leichter in heissem absoluten Alkohol, sehr wenig in Aether. Es ist ein kräftiges Alkali und treibt Ammoniak aus seinen Verbindungen aus, bildet mit Säuren neutral reagirende, gut krystallisirende Salze. Unter ihnen sind besonders wichtig:

Chlorzinkkreatinin ($C^8H^7N^3O^2$, ZnCl), in weissen, runden Körnern oder feinem Krystallpulver sich ausscheidend, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol oder Aether. Durch Bleioxydhydrat wird es zersetzt in Kreatinin, Zinkoxydhydrat und Chlorblei.

Salzsaures Kreatinin-Platinchlorid ($C^8H^7N^3O^2$, ClH, $PtCl^2$), schön rothe Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Von salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberchlorid wird Kreatinin gefällt; der krystallinisch werdende Niederschlag ist ein Doppelsalz. Auch gegen Kupfersalze verhält sich Kreatinin wie ein Ammoniak. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd wird es wie Kreatin zersetzt. Beim längeren Stehen in wässriger Lösung geht das Kreatinin in Kreatin über. Kreatinin wird von Phosphormolybdänsäure gefällt, nicht das Kreatin.

Trennung und Nachweis. Um Kreatinin aufzusuchen, ist derselbe Weg einzuschlagen, welcher für das Kreatin angegeben ist. Will man beide Stoffe im Blute nachweisen, so würde man wohl am besten das Blut mit seinem etwa 3- oder 5fachen Volumen Wasser verdünnen, durch Aufkochenlassen des Gemisches und Neutralisiren mit Essigsäure coaguliren, filtriren, das Filtrat im Wasserbade auf ein kleines Volumen abdampfen, mit Gyps versetzen, vollständig im Wasserbade eindampfen, den Rückstand pulvern, mit 80procentigem Weingeist einige Zeit digeriren, kochen und filtriren, das auf ein sehr kleines Volumen abgedampfte Filtrat mit etwas concentrirter Chlorzinklösung versetzen und im Uebrigen wie beim Harne (vorige §.) verfahren.

Ebenso erhält man aus der Mutterlauge des Kreatin, welche man bei Untersuchung der Muskelflüssigkeit erhält (vorige §.), durch Behandlung mit Chlorzink, Alkohol u. s. w. das Kreatinin.

Die stark alkalische Reaction, das Verhalten gegen Chlorzink, salpetersaures Silberoxyd, Quecksilberchlorid charakterisiren das Kreatinin am besten.

§. 24.

Sarkin *) ($C^{10}H^4N^4O^2$). Eigenschaften. Weisses,

*) Strecker, Wöhler u. Liebig Ann. Bd. 102. p. 204. 1857.

undeutlich krystallinisches Pulver, löslich in 300 Theilen kalten oder 78 Theilen kochenden Wassers, in 900 Theilen kochenden Alkohols. Die Lösungen reagiren neutral. In Salzsäure, Alkalilaugen und Barytwasser löst es sich leichter als in Wasser. In concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure löst es sich ohne Färbung und Gasentwickelung. Es lässt sich ohne Zersetzung bis 150° erhitzen, stärker erhitzt zersetzt es sich, ohne zu schmelzen unter Entwickelung von Blausäure und einem weissen, schwerflüchtigen Sublimat (Cyanursäure?), während ein verkohlter Rückstand bleibt. Die Lösung des Sarkin wird gefällt durch salpetersaures Quecksilberoxyd, Chlorzink, Ammoniak, essigsaures Kupferoxyd. Mit Säuren geht das Sarkin bestimmte, gut krystallisirende Verbindungen ein. Die Verbindung mit Salpetersäure wird durch Wasser unter Verlust von Säure zersetzt. In starker kochender Salzsäure gelöst, giebt das Sarkin beim Erkalten perlmutterglänzende Tafeln von salzsaurem Sarkin, und die concentrirte Lösung dieses Salzes giebt mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag ($C^{10}H^{4}N^{4}O^{2}$, $HCl + PtCl^{2}$). Das Sarkin verbindet sich mit Alkalien, Baryt und Metalloxyden, diese letzten Verbindungen sind unlöslich. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt das Sarkin einen flockigen, weissen Niederschlag, der nur schwierig beim Kochen, nur wenig in der Kälte von starker Salpetersäure gelöst wird. Eine ammoniakalische Silberlösung giebt mit Sarkinlösung einen weissen, am Lichte nicht geschwärzten Niederschlag von der Zusammensetzung $C^{10}H^{4}N^{4}O^{2}$, 2AgO. (Vielleicht ist das Sarkin identisch mit Hypoxanthin; siehe dieses im folg. §.)

Trennung und Nachweis. Das kürzlich in der Fleischflüssigkeit entdeckte Sarkin wurde aus der Mutterlauge des Kreatin durch Fällen derselben mit essigsaurem Kupferoxyd oder salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Die

mit Wasser verdünnte Mutterlauge wird zum Kochen erhitzt, dann die Lösung jenes Salzes hinzugefügt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, mit kochendem Wasser ausgewaschen, in Wasser zertheilt, durch Schwefelwasserstoff das Kupfer ausgefällt. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit scheidet nach dem Concentriren unreines Sarkin ab. Man löst in kochendem Wasser, fügt ein wenig Bleioxydhydrat hinzu, welches den Farbstoff und etwas Sarkin fällt, filtrirt, fällt das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff. Die filtrirte farblose Lösung giebt beim Concentriren und Erkalten reines Sarkin.

Das Verhalten gegen salpetersaures Silberoxyd und Salpetersäure, gegen ammoniakalische Silberlösung und andere Metallsalze giebt wichtige Anhaltspunkte zur Erkennung des Sarkin. Sowie mehrere der folgenden Stoffe (Hypoxanthin, Xanthin, Guanin), giebt das trockne, mit überschüssiger Salpetersäure versetzte Sarkin einen gelben Rückstand beim Verdampfen und stärkeren Erhitzen über freiem Feuer, der durch Kalilauge roth gefärbt wird.

§. 25.

Hypoxanthin ($C^5H^2N^2O$.) Eigenschaften. Weisses oder gelbliches, undeutlich krystallinisches Pulver; löslich in 1090 Theilen kalten oder 180 Theilen kochenden Wassers. Die Lösungen reagiren neutral; schwer löslich in heissem, unlöslich in kaltem Alkohol oder Aether. In heisser Salpetersäure löslich unter Gasentwickelung, in Salpetersäure nur wenig, in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung löslich. Leicht löslich in Ammoniak und anderen Alkalilaugen, aus diesen Lösungen wird es beim anhaltenden Durchleiten von Kohlensäure gefällt. Verbindungen des Hypoxanthin sind nicht bekannt. Seine Lösung in Salpetersäure zur Trockne verdampft, giebt einen gelben Rückstand, der durch Kali roth gefärbt wird; beim

Erwärmen wird die Farbe dunkler und geht an den Rändern in ein schönes Violettroth über. Der Rückstand nach dem Verdampfen mit Wasser befeuchtet, wird rothgelb.

Trennung und Nachweis. Die Gewebe und Flüssigkeiten werden zur Entfernung von Eiweissstoffen und Phosphorsäure coagulirt und mit Barytwasser behandelt (siehe §§ 22. und 23.). Das eingedampfte Filtrat setzt beim Stehenlassen zunächst mit Barytsalzen Hypoxanthin ab; zur vollständigen Abscheidung versetzt man mit Schwefelsäure im geringen Ueberschusse. Von Harnsäure trennt man Hypoxyanthin durch Lösen beider in Kalilauge, Fällen der Harnsäure mit Chlorammonium, Stehenlassen, Filtriren und nachherige Fällung, indem ein anhaltender Strom von Kohlensäure durch die Lösung geleitet wird.

Rücksichtlich weiteren Nachweises siehe folg. §.

§. 26.

Xanthin ($C^5H^2N^2O^2$). [Synon. Xanthicoxyd, harnige Säure, Harnoxyd.] Eigenschaften. Weisses, unkrystallinisches Pulver, beim Reiben wachsglänzend, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol oder Aether; unlöslich in Salzsäure oder Oxalsäure, löslich in Salpetersäure oder Schwefelsäure ohne Zersetzung; leicht löslich in Aetzalkalilaugen, auch in Ammoniak, wird daher aus der Lösung in Kalilange durch Chlorammonium nicht gefällt. Dagegen wird die Lösung in Kalilauge durch andauerndes Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Bei starken Erhitzen zersetzt es sich, ohne vorher zu schmelzen, und entwickelt Geruch nach Blausäure. Mit Salpetersäure abgedampft und erhitzt giebt Xanthin einen gelben Rückstand, der durch Kali roth gefärbt wird. Durch unterchlorigsaures Natron wird alkalische Lösung des Xanthin erst blau, dann braun, zuletzt gelb gefärbt.

Trennung und Nachweis. Da das Xanthin bis

jetzt nur in Harnsteinen gefunden ist, so würde es hauptsächlich von anorganischen Salzen, Harnsäure und Cystin zu trennen sein. Zu diesem Zwecke kann man in Alkalilauge lösen, erst mit Chlorammonium die Harnsäure, dann mit Kohlensäure das Xanthin fällen. Das Verhalten gegen Salpetersäure und Kali charakterisirt es gegenüber der Harnsäure, doch wird auch das Xanthin beim stärkeren Erhitzen mit Salpetersäure roth, ähnlich der Harnsäure. Eine Trennung von Hypoxanthin wäre so wenig möglich, als der Nachweis eines der beiden Stoffe, wenn sie zusammen vorkämen. Ueberhaupt kann nur die Elementaranalyse nachweisen, ob man es mit dem einen oder andern dieser Stoffe zu thun hat.

§. 27.

Tyrosin *) ($C^{18}H^{11}NO^{6}$). Eigenschaften. Feine, weisse, seidenglänzend Nadeln, deren Form auch mikroskopisch noch nicht ermittelt ist (*Fig. 10.*); im unreinen Zustande braun oder gelb, geschmack- und geruchlos, nicht sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol oder Aether, leicht löslich in Ammoniak und fixen Alkalilaugen, auch in Lösungen kohlensaurer Alkalien, selbst in alkoholischen alkalischen Flüssigkeiten ziemlich löslich; schwer in Essigsäure, leicht löslich in Mineralsäuren. Mit Wasser angerührt und tropfenweise mit Salpetersäure versetzt, bis sich Alles gelöst hat, giebt das Tyrosin nach einiger Zeit ein gelbes Krystallpulver von salpetersaurem Nitrotyrosin, wel-

Fig. 10.



*) Liebig, Wöhler u. Liebig Ann. Bd. 57. p. 127.
R. Hoffmann, daselbst Bd. 87. p. 123. 1853.
Piria, daselbst Bd. 69. p. 19.
Frerichs u. Städeler, Müller Archiv. 1854. p. 382.

ches sich in Alkalien mit rother Farbe löst. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich Tyrosin vorübergehend schön roth, erwärmt man die Lösung (Bildung von Tyrosinschwefelsäure), sättigt dann mit kohlensaurem Kalke oder Baryt und versetzt dann mit einer neutralen Lösung von Eisenchlorid, so erhält man eine schön violette Färbung (Piria's Reaction auf Tyrosin). Mit kochender Salpetersäure behandelt, liefert das Tyrosin viel Oxalsäure. Eine Lösung von Tyrosin mit salpetersaurem Quecksilberoxyd (welches nur wenig saurer sein darf) versetzt und kurze Zeit gekockt, giebt zunächst eine rosenrothe Flüssigkeit, welche dann einen rothen flockigen Niederschlag absetzt. Man soll mit der Reaction (Probe von R. Hoffmann) schon weniger als 1 Promille Tyrosin finden können. Durch essigsaures Bleioxyd wird Tyrosin nicht gefällt.

Trennung und Nachweis. Da das Tyrosin, sowie das Leucin, bei der Fäulniss der leimgebenden und eiweissartigen Substanzen entsteht, so wird man, wenn man es als präexistirend nachweisen will, sich vor Fäulniss sicher stellen und Kochen mit starken Mineralsäuren oder Alkalien vermeiden müssen. Die Trennung des Tyrosin von anderen Stoffen ist die nämliche, als die des Leucin. Man erhält nach der Methode 1., die §. 21. für das Leucin angegeben ist, beide Stoffe meist gemengt, bewirkt nach derselben jedoch am Ende eine Trennung zwischen Tyrosin und Leucin durch Extraction des mit Schwefelwasserstoff behandelten und eingedampften Wasserextractes mit heissem, starken Alkohol, indem hierbei das Tyrosin nicht gelöst wird. Ebenso geschieht es bei der Methode 2. in §. 21., und man hat hier hauptsächlich noch von dem schwefelsauren Natron durch Zusatz von essigsaurem Bleioxyd, Filtriren Ausfällen des Bleiüberschusses durch Schefelwasserstoff, Verdunsten des Filtrates und Waschen des Rückstandes

mit kaltem Alkohol zu trennen; es bleibt das Tyrosin ungelöst und wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Zum Nachweise des Tyrosin dienen folgende Proben:

1) Mikroskopische Untersuchung. Ein kleiner Theil des Rückstandes wird in wenig heissem Wasser gelöst, ein Tropfen der Lösung auf dem Objectglase einige Zeit am besten unter dem Deckglase stehen gelassen; ist Tyrosin vorhanden, so werden sich nach einiger Zeit Gruppen feiner Nadeln von obiger oder ähnlicher Composition zeigen. Diese Nadeln lösen sich schwer beim Zusatz von kaltem Wasser, leicht in Ammoniak und krystallisiren beim Verdunsten des Ammoniak wieder aus.

2) Eine Probe der zu untersuchenden Substanz oder der Lösung wird in einem Porcellanschälchen oder Uhrglas mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure etwas erwärmt, dann erkalten lassen, mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Kalke oder Baryt neutralisirt und filtrirt. Werden dann ein Paar Tropfen neutraler Lösung von Eisenchlorid hinzugefügt, so entsteht eine schön violette Färbung, wenn viel Tyrosin vorhanden ist.

3) Eine andere Probe in Wasser gelöst, wird im Probirglase mit etwas nicht sehr saurer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt, zum Kochen erhitzt und einige Secunden im Sieden erhalten, eine rosenrothe Färbung der Flüssigkeit und rothe Färbung des Niederschlages deuten auf Gegenwart des Tyrosin.

4) Tyrosin mit Salpetersäure auf dem Platinblech verdampft, färbt sich pomeranzengelb und hinterlässt einen glänzenden, gelben, durchsichtigen Rückstand, der durch einige Tropfen Natronlauge rothgelb gefärbt wird.

Xanthoglobulin*) (Zusammensetzung unbekannt). Eigenschaften. Lebhaft gelbgefärbte aus radial gestellten

*) Scherer, Verh. d. Würzburg. phys.-med. Ges. 1857.

Blättchen bestehende Kugeln, die oft mehrfach agglutinirt sind, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Ammoniak oder fixer Alkalilauge, unlöslich in Alkohol oder Aether, weniger löslich in kalter Salzsäure als das Tyrosin. Es steht dem Tyrosin sonst in Eigenschaften und Fundort (Leber, Blut) sehr nahe. Es löst sich in warmer Salpetersäure unter stark gelber Färbung der Flüssigkeit und hinterlässt beim Verdampfen einen stark gelbgefärbten, nicht glänzenden Rückstand, welcher durch Natronlauge roth und beim Erwärmen intensiv purpurviolett durch die ganze Masse hindurch gefärbt wird. Auf Platinblech vorsichtig zur Trockne verdunstet, bleibt ein weisser Rückstand, der sich in Wasser zur farblosen Flüssigkeit löst.

Der Nachweis beruht auf der Prüfung dieser sämmtlichen Eigenschaften. Man trennt es von Tyrosin durch Behandlung des aus Ammoniak krystallisirten Gemenges mit kalter verdünnter Salzsäure, welche Tyrosin schnell und vollständig, dagegen Xanthoglobulin wenig und langsam löst.

§. 28.

Allantoïn ($C^8 H^6 N^4 O^6$). Eigenschaften. Farblose, glasglänzende, harte Prismen von rhomboëdrischer Grundform, löslich in 160 Theilen kaltem, leichter in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem absoluten Alkohol, löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. Die Lösungen reagiren neutral. Allantoïn ist nicht sublimirbar, geschmack- und geruchlos, verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen unter Entwickelung von ammoniakalischen Dämpfen. Es verbindet sich nicht mit Säuren, wohl aber mit Metallen, löst sich leicht in Alkalilaugen beim Erwärmen, krystallisirt beim Erkalten theilweise wieder aus. Es wird aus seinen Lösungen durch ammoniakalische Silberlösung gefällt; die niederfallenden weissen Flocken bestehen aus Allantoïn-Silberoxyd ($C^8 H^5 N^4 O^5, Ag O$); dieselben wandeln sich beim

Stehen in kugelige Körner um. Ebenso kann man durch Lösen von Bleioxyd- oder Kupferoxydhydrat in heisser Allantoïnlösung die Blei- oder Kupferverbindung erhalten. Durch salpetersaures Quecksilberoxyd (nicht aber durch Quecksilberchlorid) wird Allantoïnlösung gefällt. Durch kochende Schwefelsäure wird Allantoïn in Ammoniak, Kohlensäure und Kohlenoxyd, durch concentrirte Aetzalkalilauge in Oxalsäure und Ammoniak, durch kochende Salpetersäure in Harnstoff und Allantoïnsäure verwandelt (die Allantoïnsäure ist zäh, amorph, löslich im Wasser, unlöslich in Alkohol oder Aether).

Der Nachweis geschieht am besten durch Isolirung und Analyse der Silberverbindung (rücksichtlich der Isolirung siehe unten Analyse des Harns), das trockene Allantoïnsilberoxyd giebt geglüht 40,75 pCt. Silber. Das Verhalten gegen Lösungsmittel und die Krystallformen können vor Verwechselungen nicht sichern.

§. 29.

Cystin, Cysticoxyd, Blasenoxyd ($C^6H^6NS^2O^4$). Eigenschaften. Farblose, sechsseitige oder quadratische Krystallblättchen, meist viele übereinandergeschoben *(Fig. 11.)* unlöslich in Wasser, Alkohol oder Aether; beim Erhitzen unter Entwickelung eines stinkenden Oels verkohlend, nicht sublimirbar. Leicht löslich in kohlensauren und Aetzalkalien, auch Ammoniak, löslich in Mineralsäuren oder Oxalsäure. Beim Kochen mit Alkalilaugen entwickelt sich Ammoniak und brennbares Gas. Kocht man eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge mit Cystin, so erhält man braune oder schwarze Färbung durch Bildung von Schwefelblei. Mit Kali auf Silberblech geschmolzen giebt Cystin einen schwarzen Fleck von Schwefelsilber. Mit Salpeter verbrannt, liefert es schwefelsaures Kali. Das Cystin verbindet sich mit den Mineralsäuren zu

Fig. 11.

gut krystallisirenden, in Wasser löslichen Salzen. Das salzsaure Cystin verbindet sich mit Platinchlorid, die Verbindung ist aber amorph, leicht löslich in Wasser oder Alkohol, unlöslich in Aether.

Trennung und Nachweis. Aus Blasensteinen erhält man das Cystin leicht rein durch Extraction der gepulverten Steine mit Ammoniak und Verdunsten der ammoniakalischen Lösung. Man benutzt dann die Krystallform, das Verhalten gegen Ammoniak oder Salzsäure, die Bildung von Schwefelwasserstoff beim Kochen mit Kalilauge zum Nachweis des Cystin. Es ist kein Körper im thierischen Organismus gefunden, der hierin mit dem Cystin verwechselt werden könnte. Auf die Schwefelreaction allein würde man sich nicht verlassen können, so lange man nicht über die Abwesenheit von Eiweiss-, Schleim-, Leim-Stoffen volle Sicherheit hat, denn diese letzteren Stoffe bilden, obwohl bei weitem schwächer, beim Kochen mit Kalilauge gleichfalls Schwefelmetalle.

(Rücksichtlich der Isolirung des Cystin aus Gewebsflüssigkeiten siehe unten Gewebsanalyse.)

§. 30.

Gepaarte Säuren.

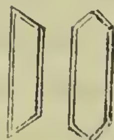
Hippursäure, Glycocholsäure, (Hyoglycocholsäure), Taurocholsäure.

Alle diese Säuren enthalten Stickstoff. Durch Kochen mit starken Mineralsäuren oder verdünnten Aetz-Alkalien werden sie in einen stickstoffhaltigen Paarling, Glycin, Taurin, und in eine stickstofffreie Säure, Benzoësäure oder Cholsäure (Hyocholsäure), zerlegt. Sie sind alle löslich in Alkohol und Wasser, nicht flüchtig beim Erhitzen.

Hippursäure ($C^{18}H^{9}NO^{6}$). Eigenschaften. Farb-

lose, vierseitige, oft sehr lange Prismen mit schräg oder gerade aufgesetzter Endfläche oder zweiflächiger Zuspitzung (*Fig. 12.*). Ein Theil Hippursäure löst sich in 600 Theilen kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser oder Alkohol, wenig in Aether. Die Lösungen reagiren stark sauer. Die Hippursäure ist einbasisch und bildet leicht krystallisirbare, neutrale Salze ($C^{18}H^{8}NO^{5}$,RO). Beim Erhitzen schmilzt die Säure und kocht bei etwa 240°, indem sie dabei in Benzoësäure, Benzonitril, Blausäure und einen klebrigen Rückstand zerfällt. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt sie in Benzoësäure und Glycin. Löst man sie in Salpetersäure und leitet Stickoxydgas durch die Lösung oder behandelt man die alkalische Lösung der Säure mit Chlorgas, so verwandelt sie sich unter Abgabe von Stickstoff in Benzoglycolsäure ($C^{18}H^{8}O^{8}$), als deren Amid man die Hippursäure betrachten kann, während man sie nach dem Verhalten zu Salzsäure als ein Glycin, in welches Benzoyl eingetreten ist, ansehen darf. Mit Bleihyperoxyd und Wasser gekocht, liefert die Hippursäure Benzamid neben Kohlensäure und Wasser. Die hippursauren Salze sind in Wasser meist leicht löslich, unlöslich ist hippursaures Eisenoxyd (hellbrauner amorpher Niederschlag); leicht löslich sind die hippursauren Alkalien und alkalischen Erden, sie krystallisiren alle in meist sehr kleinen Prismen oder Blättchen. Das hippursaure Silberoxyd ist löslich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in weissen, seidenglänzenden Nadeln ab. Durch Fermente wird im Wasser gelöste Hippursäure in Glycin und Benzoësäure umgewandelt, besonders durch die Fäulniss des Harnes.

Fig. 12.



Trennung und Nachweis. Flüssigkeiten, welche auf Hippursäure untersucht werden sollen, müssen so schnell als möglich in Arbeit genommen werden; geht dies nicht, so sind sie durch Hinzufügen von Alkohol oder Kalkmilch

zu erhalten. Eine allgemein anwendbare Methode zur Trennung von andern Stoffen lässt sich nicht geben, doch möchte es rathsam sein, saure Flüssigkeit zur Prüfung auf Hippursäure erst mit Kalkmilch zu neutralisiren, aufkochen zu lassen und zu filtriren, ehe man zum Abdampfen schreitet. Sind viel Eiweissstoffe vorhanden, so sind diese durch Coaguliren mittelst Alkohol und Erhitzen zu trennen; das Filtrat bringt man im Wasserbade zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit heissem Alkohol, filtrirt, fügt etwas Lösung von Oxalsäure hinzu, dampft das Filtrat im Wasserbade zur Syrupconsistenz ein, bringt den Rückstand in einen Kolben und schüttelt ihn mit mehren, öfter erneuten Portionen Aether, dem ein wenig Alkohol zugefügt ist, filtrirt dann und destillirt den Aether ab. Der Rückstand des Aetherextractes kann hauptsächlich aus Fetten, Benzoësäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Hippursäure und Leucin bestehen. Durch Behandeln mit heissem Wasser und Filtriren trennt man die Fette von den übrigen Stoffen; das Filtrat dampft man auf ein kleines Volumen ab und lässt dann krystallisiren. Benzoësäure krystallisirt zuerst, Milchsäure gar nicht. Die Krystallform, Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, Umwandlung durch Kochen mit Salzsäure in Benzoësäure characterisiren die Hippursäure noch am besten. Die Sublimation der Benzoësäure giebt einen wesentlichen Unterschied von Hippursäure, wenn man beide Körper rein dargestellt hat, in unreinem Zustande jedoch nicht, auch ist dann der Nachweis des Stickstoffgehaltes nicht ausreichend zur Bestätigung, besonders wenn Leucin zugleich zugegen ist. Die Benzoësäure scheint aber stets Krystallblättchen, die Hippursäure dicke Prismen und Nadeln, welche fast ebenso dick als breit sind, zu bilden.

§. 31.

Glycocholsäure*) Cholsäure ($C^{52}H^{43}NO^{12}$). Eigenschaften. Feine, seidenglänzende, weisse Nadeln, sehr leicht löslich in Weingeist, wenig löslich in Aether. Ein Theil der Säure löst sich in 300 Theilen kalten oder 120 Theilen kochenden Wasser. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man die Säure amorph, versetzt man dagegen die alkoholische Lösung der Säure mit Wasser bis eine Trübung entsteht, so erhält man nach einiger Zeit die Säure in Krystallen. Beim Erhitzen schmilzt und verbrennt sie unter Aufblähen und Entwickelung aromatisch riechender Dämpfe. Die Lösung reagirt deutlich sauer, dreht die Polarisationsebene nach rechts, entsprechend ihrem Gehalte an Cholalsäure. Sie schmeckt intensiv rein bitter. In Alkalilaugen löst sich Glycocholsäure leicht, mit der Lauge oder Barytwasser längere Zeit im Kochen erhalten, zerfällt die Säure in stickstofffreie Cholalsäure und Glycin; durch Kochen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure wird sie in Glycin und Choloïdinsäure zerlegt. In kalter concentrirter Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, ist sie ohne Zersetzung löslich.

Sie verbindet sich mit Alkalien zu neutralen in Wasser oder Weingeist leicht löslichen Salzen; diese Salze erhält man krystallinisch, wenn man ihre Lösung erst im Wasserbade, dann noch warm im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne bringt, die getrocknete Masse nach dem Herausnehmen schnell mit absolutem Alkohol überschüttet, darin löst und in einer Flasche mit einer grossen Menge Aether überschüttet längere Zeit stehen lässt. Man erhält so die glycocholsauren Alkalien in radial gruppirten, seidenglänzenden, äusserst dünnen, sechsseitigen Nadeln, die feucht

---

*) Strecker, Wöhler und Liebig, Ann. Bd. 66. p. 1.

an der Luft zerfliessen. Die Verbindungen mit Magnesia, Kalk, Baryt, sind löslich in Wasser; von neutralem essigsauren Bleioxyd wird die neutrale Lösung glycocholsaurer Salze nur unvollständig, durch basisch essigsaures Bleioxyd vollständig gefällt. Das glycocholsaure Bleioxyd ist im heissen Alkohol leicht löslich. Durch Quecksilberchlorid oder salpetersaures Silberoxyd wird die Glycocholsäure nicht gefällt, wohl aber die nicht sehr verdünnten Lösungen ihrer Alkalisalze. Das so erhaltene glycocholsaure Silberoxyd bildet einen weissen Niederschlag, der in kochendem Wasser etwas löslich ist und beim Erkalten in Nadeln sich ausscheidet, die sich am Lichte schwärzen.

Gegen concentrirte Schwefelsäure und Zucker verhält sich die Glycocholsäure gerade wie Cholalsäure (s. o. §. 15).

In Berührung mit Fermenten in alkalischer Lösung zerfällt sie unter Bildung von Cholalsäure.

Trennung und Nachweis. Wenn es nur darauf ankommt, die Anwesenheit von Gallensäuren nachzuweisen, so bedient man sich der Pettenkoferschen Probe (§. 15), soll dagegen nachgewiesen werden, ob Glycocholsäure in einer Flüssigkeit sei, so kann dies nur durch möglichst genaue Isolirung derselben geschehen. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird neutralisirt, im Wasserbade oder im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht, der Rückstand gepulvert und mit kaltem Alkohol einige Zeit stehen gelassen, dann filtrirt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag durch Filtration getrennt, in Alkohol heiss gelöst, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit, und das Filtrat dann zur Trockne verdunstet in wenig absolutem Alkohol gelöst und dann bis zur entstehenden Trübung mit Wasser versetzt. Ist eine wahrnehmbare Menge von Glycocholsäure vorhanden, so bilden sich aus der milchigen Trübung mit der Zeit Krystalle der Glyco-

cholsäure. Statt dessen kann man auch die vom Blei abfiltrirten Stoffe mit etwas kohlensaurem Kali neutralisiren, abdampfen zur Trockne in etwas absoluten Alkohol lösen und in einer Flasche mit dem zehnfachen Volumen Aether versetzt einige Wochen zurückstellen. Hat man in einem oder andern Falle Krystalle erhalten, so ist ein Unterschied zwischen Cholalsäure und Glycocholsäure nicht schwer. Kann man keine Krystalle gewinnen, so kann nur der Nachweis des Stickstoffgehaltes der mittelst des beschriebenen Weges erhaltenen Substanz den Unterschied von Cholalsäure geben. Rücksichtlich der Unterscheidung von Taurocholsäure siehe folg. §.

§. 32.

Taurocholsäure *) ($C^{52}H^{45}NS^{2}O^{14}$), (Choleïnsäure). Eigenschaften. Bis jetzt nie ganz frei von Glycocholsäure oder andern Stoffen dargestellt, und nicht in Krystallen, sondern als weisse amorphe, hygroskopische Masse, von intensiv bitterem Geschmacke erhalten. Sie löst sich leicht in Wasser oder Alkohol, ist aber fast unlöslich in Aether. Die Lösungen drehen die Polarisationsebene nach rechts, entsprechend ihrem Gehalte an Cholalsäureradikal. Sie geht leicht lösliche Verbindungen mit Alkalien ein, wird aus den Lösungen ihrer Salze durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt, ebenso durch Zinnchlorür oder salpetersaures Quecksilberoxydul, nicht gefällt durch Mineralsäuren, neutrales essigsaures Bleioxyd, Silber-, Kupfer-, Baryt-, Kalk-, Magnesia-Salze, ebensowenig durch concentrirte Lösung von Chlormetallen oder schwefelsauren Alkalien. Das taurocholsaure Alkali soll krystallinisch durch Einwirkung von Aether auf die Lösung in wenig absolutem Alkohol erhalten werden und zwar in strahlig gruppirten

*) Strecker, Wöhler und Liebig Ann. Bd. 66. S. 1.

Nadeln. Das Bleisalz stellt ein sehr zähes Pflaster dar. In Berührung mit Fermenten oder durch Kochen mit Alkalien zerfällt die Säure leicht in Taurin- und Cholalsäure, durch Kochen mit Mineralsäuren wird sie in Taurin- und Choloïdinsäure (oder Dyslysin) zersetzt. Sie giebt, wie die andern Gallensäuren, eine schöne Pettenkofersche Reaction (siehe §. 15.).

Trennung und Nachweis. Die Trennung von andern Substanzen muss auf die bei der Glycocholsäure beschriebene Weise geschehen, bis zur Fällung des in Alkohol gelösten Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockne gebracht und durch Glühen mit kohlensaurem Alkali und Salpeter (siehe Taurin §. 19.) auf Schwefel geprüft*). Erhält man schwefelsauren Baryt bei dieser Prüfung, so wird auch durch Verbrennung des Bleiniederschlages mit Salpeter schwefelsaures Bleioxyd erhalten und hierdurch die Anwesenheit der Taurocholsäure bestätigt, nur muss man sicher sein, dass in diesem Niederschlage nicht schon Schwefelsäure vorhanden war, und diese Gewissheit erhält man, wenn sich der Niederschlag in heissem Alkohol klar löst.

Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Taurocholsäure versteht es sich von selbst, dass man die zu untersuchenden Flüssigkeiten ganz frisch in Arbeit nehmen muss.

Hyoglycocholsäure**) ($C^{50}H^{43}NO^{10}$). Eigenschaften. Diese Säure ist bis jetzt nur in der Schweinegalle gefunden, aber hier in grosser Menge. Sie ist weiss, amorph harzartig, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, löst sich leicht in Alkalilösungen und geht Verbindungen mit Alkalien ein, welche

---

*) Der Schwefelwasserstoff muss daher sehr gut aus der Lösung ausgetrieben und dürfen nicht etwa Spuren von Schwefelblei noch in der Flüssigkeit sein.

**) Strecker, Wöhler und Liebig Ann. Bd. 62. S. 205.

ähnlich den Fettseifen durch concentrirte Lösungen von Alkalisalzen (z. B. ClNa oder $2NaO, S^2O^6$) gefällt werden. Sie giebt die Reaction gegen Schwefelsäure und Zucker, wie die übrigen Gallensäuren, und zerfällt beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in Hyocholalsäure und Glycin. Sie ist der Glycocholsäure homolog.

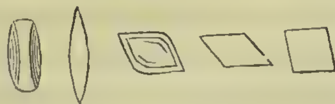
Nachweis. Das Verhalten der wässrigen Lösung dieser Säure gegen neutrale Alkalisalze unterscheidet sie wesentlich von den übrigen Gallensäuren und sie ist somit leicht davon zu trennen. Von den Fettsäuren anderntheils ist sie durch ihren Stickstoffgehalt (Ammoniakentwickelung beim Erhitzen mit Natronkalk), das Verhalten gegen Schwefelsäure und Zucker (?), ihre harzartige Beschaffenheit und Unlöslichkeit in Aether unterschieden.

§. 33.

Säuren unbestimmter Constitution.

Harnsäure ($C^{10}H^4N^4O^6$). Eigenschaften. Farblose, im unreinen Zustande gelbe, rothe oder braune, meist nur mikroskopisch erkennbare rhombische Tafeln. Im reinen Zustande haben die Krystalle undeutliche Contouren. Bei der Abscheidung aus gefärbten Lösungen nimmt die Harnsäure meist Farbstoff in sich auf beim Krystallisiren. Wird die Harnsäure aus ihren Lösungen sehr langsam ausgefällt, so zeigt sie sich meist in der Form von Rhomboëdern oder rhombischen Blättchen (*Fig. 13.*), deren spitzer Winkel entweder nahezu ein rechter, oder bei weitem spitzer, oft etwa 54° ist. Die stumpfen Winkel der rhombischen Tafeln sind sehr oft nicht ausgebildet und an ihrer Stelle findet sich eine Abrundung oder feine Zacken. Durch diese Abrundung der stumpfen Winkel, welche besonders dann auftritt, wenn die spitzen Winkel nahezu rechte sind, kommen die sog. „Tonnenformen“ der Harnsäure zu Stande. Häufig sind viele rhombische Blättchen in einander geschoben und

Fig. 13.



ihre Seiten werden hierdurch zackig oder das ganze Aggregat bekommt hierdurch Wetzsteinform. Oft sind auch mehrere Blättchen concentrisch aufeinander gelagert. Bei schneller Abscheidung erscheint die Harnsäure zuerst als milchige Trübung und setzt sich nun allmälig in radial um einzelne Punkte gestellten rechtwinkligen vierseitigen harten Prismen ab Sie ist zweibasisch, löst sich in etwa 15000 Theilen kalten oder 1800 bis 1900 Theilen kochenden Wassers, die Lösungen reagiren sehr schwach sauer. Sie ist unlöslich in Alkohol oder Aether, geschmack- und geruchlos, nicht flüchtig. Für sich allmälig erhitzt, zersetzt sie sich unter Bildung von Harnstoff, Cyanursäure, kohlensaurem Ammoniak, Cyanammonium, Blausäure u. s. w., und es bleibt Kohle zurück. Sie ist löslich in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure ohne Zersetzung; mit ersterer kann sie fast ohne Zersetzung gekocht werden, mit letzterer erwärmt liefert sie beim Erkalten Krystalle, welche 3 Aequiv. Schwefelsäure auf 1 Aequiv. Harnsäure enthalten und welche in ihre Bestandtheile zerlegt werden durch Wasserzusatz. Mit Schwefelsäure erhitzt, liefert die Harnsäure Kohlensäure und Ammoniak. Von heisser Salpetersäure wird sie unter Aufbrausen gelöst und zersetzt; mit verdünnter Salpetersäure abgedampft, giebt sie beim Trocknen des Rückstandes einen rothen Körper, welcher durch eine Spur Ammoniak schön purpurroth, durch Kali- oder Natronlauge schön violettblau gefärbt wird (purpursaures Ammoniak oder Murexid und purpursaures Kali oder Natron). Kalte starke Salpetersäure, mit Harnsäure gesättigt, stehen gelassen, giebt eine Krystallisation von Alloxan; verdünnte Salpetersäure bildet Alloxantin. Trägt man in ein kochendes Gemenge von 1 Theil Harnsäure und 2 Theile Wasser Bleihyperoxyd so lange ein, als es sich entfärbt, so hat sich die Harnsäure in Oxalsäure (oxalsaures Bleioxyd), Harnstoff und Allantoïn zersetzt. Dieselbe Zersetzung erhält

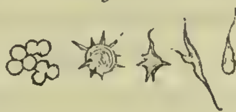
man durch Einwirkung von Ferridcyankalium auf alkalische Lösungen von Harnsäure.

Die Harnsäure löst sich nicht in Ammoniak, aber leicht in Kali- oder Natronlauge. Sie löst sich ferner in wässrigen Lösungen von neutralen borsauren, phosphorsauren, kohlensauren, milchsauren, selbst essigsauren Alkalien, (nicht in den Ammoniakverbindungen dieser Säuren), indem sie diesen Säuren einen Theil des Alkali entzieht und saures harnsaures Alkali und saures borsaures oder saures phosphorsaures u. s. w. Alkali bildet. Eine Lösung von Harnsäure in Aetzalkali wird durch andauerndes Einleiten von Kohlensäure in der Kälte gefällt, der Niederschlag ist saures harnsaures Alkali. Beim Kochen mit viel Aetzalkali bildet sich aus der Harnsäure Uroxansäure.

Die Salze der Harnsäure sind unlösliche Pulver, nur die Alkalisalze sind ebenso löslich oder löslicher in Wasser, als die Säure selbst.

Saures harnsaures Ammoniak ($C^{10}H^{3}N^{4}O^{6}$, HO, $NH^{4}O$) ist in 1600 Theilen kalten Wassers löslich, bildet entweder mikroskopische, in ihren Formen nicht erkennbare Theilchen oder Morgenstern-, Stechapfelformen, Kugeln, Keulen-, Rübenformen u. s. w. (*Fig. 14.*), ist in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem; dies Salz macht meist einen Hauptbestandtheil des Sedimentes ammoniakalischer Urine aus.

Fig. 14.



Saures harnsaures Natron ($C^{10}H^{2}N^{4}O^{4}$, HO, NaO). Der Hauptbestandtheil des sog. Ziegelmehlsedimentes im Harne (sedimentum lateritium) ist löslich in 1100 – 1200 Theilen kalten oder 125 Theilen kochenden Wassers, und dieser bedeutende Unterschied in der Löslichkeit, je nach der Temperatur, bedingt die Ausscheidung des Salzes beim Erkalten des Harnes und dient zu seiner Erkennung, da dieser Niederschlag beim Erwärmen des Harnes leicht wieder

gelöst wird. Meist ist die Form dieses Salzes mikroscopisch nicht erkennbar, es erscheint als feine, dunkelcontourirte, eckige Körnchen, zuweilen zeigt es sich aber in den Morgenstern- u. s. w. Formen oder Kugeln, von denen oft viele aggregirt sind, ähnlich dem Leucin, doch schärfer und dunkler contourirt, ebenso wie das saure harnsaure Ammoniak. Ein solche mikroskopische Formen zeigendes Rediment erscheint mehr flockig, der nicht deutlich geformte Niederschlag mehr erdig. Aus eingedampften Harnrückständen scheidet sich dies Salz stets in aggregirten oft concentrisch geschichteten Kugeln aus. Auch die Salze der Harnsäure reissen viel Farbestoff bei ihrer Ausfällung mit nieder, besonders in schwach sauren Lösungen.

Das saure harnsaure Kali löst sich in etwa 800 Theilen kaltem oder 70 bis 80 Theilen kochendem Wasser, ist nur als amorphe Körnchen bis jetzt gefunden.

Durch Essigsäure oder verdünnte Mineralsäuren werden diese Salze unter Abscheidung von Harnsäurekrystallen zerlegt.

Lösungen von Harnsäure in Aetzalkalien werden durch Zusatz von Chlorammonium gefällt, der Niederschlag ist (saures) harnsaures Ammoniak.

Trennung und Nachweis. Von den übrigen Bestandtheilen des Harnes trennt man die Harnsäure gewöhnlich durch Hinzufügen von Salzsäure oder auch Essigsäure und Stehn lassen. Ist der Harn sehr verdünnt, so thut man gut, ihn vorher auf sein halbes oder viertel Volumen einzudunsten und dann erst Salzsäure hinzuzufügen. Binnen 24 bis 48 Stunden scheidet sich die Harnsäure aus, meist in den beschriebenen dunkelbraunen Aggregaten von vierseitigen Prismen. Man filtrirt oder giesst die Flüssigkeit ab, und wäscht zuerst mit kaltem Wasser, und dann mit Alkohol. Letzterer entzieht den Harnsäurekrystallen noch Farbstoff und etwa zugleich gefällte Benzoë- und Hippursäure.

Vermuthet man Anwesenheit von Cystin, so kann man noch mit Ammoniak die Krystalle behandeln, welches Cystin löst, Harnsäure nicht löst.

Aus Sedimenten oder gepulverten Concretionen kann man die Harnsäure mit verdünnter Natronlauge extrahiren, durch Filtration das Ungelöste trennen, im Filtrate die Harnsäure mit Chlorammonium fällen, den Niederschlag sich absetzen lassen, filtriren, mit kaltem Wasser auswaschen und das saure harnsaure Ammoniak, im Wasser zertheilt, mit einigen Tropfen Essigsäure oder Salzsäure zerlegen, wobei in einigen Stunden die Harnsäure auskrystallisirt. Aus eiweisshaltigem Harne, Blut, Transsudaten u. s. w. würde man Harnsäure auf folgendem Wege erhalten können: Die Flüssigkeiten werden im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand gepulvert, mit viel Wasser gekocht, heiss filtrirt, das Filtrat zur Trockne gebracht, der Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen, der in Alkohol nicht gelöste Rückstand in etwas Wasser zertheilt oder gelöst und mit Essigsäure stark sauer gemacht (nach Garrod's Vorschlag ein Zwirnsfaden durch die Flüssigkeit quer hindurchgelegt, an welchem sich die Harnsäurekrystalle alle absetzen sollen) und einige Tage zurückgegestellt, um die Harnsäure krystallisiren zu lassen.

Der Nachweis der Harnsäure geschieht:

1) Durch Krystallform (und Farbe). Die Form der in Prismen ausgeschiedenen Harnsäure ist nicht für dieselbe charakteristisch, wohl aber die Tonnenformen, Wetzsteine und Rhomben. Die Intensität der Farbe der Krystalle ist, abgesehen von der Dicke derselben, abhängig von der Farbintensität der Flüssigkeit, aus welcher Harnsäure gefällt wurde.

2) Durch die Murexid-Probe. Man bringt ein wenig von der zu prüfenden Substanz auf ein Porcellantäfelchen oder Uhrglas mit 1—2 Tropfen Wasser, fügt etwa 1 Tropfen

Salpetersäure hinzu, und erwärmt das Gemisch allmälig, bis die Flüssigkeit verdunstet ist (man darf nicht stark erhitzen). Erhält man beim vollständigen Trocknen einen röthlichen oder purpurfarbenen Rückstand und wird dieser schön purpurfarbig, wenn man nach dem Erkalten mit dem Glasstabe einen Tropfen Aetzammoniak neben den Rückstand bringt und ihn allmälig heranfliessen lässt, oder wird der Rückstand röthlichblau, wenn man auf diese Weise einen Tropfen Kali oder Natranlauge zufliessen lässt, so ist durch diese Färbung (Murexid, purpursaures Kali oder Natron) die Anwesenheit der Harnsäure erwiesen. Nur Caffeïn giebt ähnliche Reaction.

3) Durch Chlorammonium. Man löst den zu prüfenden Niederschlag oder die Krystalle in schwacher Natronlauge und fügt Chlorammonium im Ueberschusse hinzu, entsteht allmälig oder sogleich ein flockiger Niederschlag, welcher abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure behandelt, sich in harte Krystalle verwandelt, so ist Harnsäure vorhanden.

Alle übrigen Reactionen können nur zur Bestätigung herangezogen werden.

§. 34.

Kynurensäure*) (Zusammensetzung unbekannt). Eigenschaften. Im reinen Zustande als sehr feine, weisse, seidenglänzende Nadeln. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol oder Aether, leichtlöslich in ätzenden Alkalilaugen, Ammoniak, Baryt- oder Kalkwasser, in der Wärme löst sie sich in kohlensauren Alkalilösungen.

Auch Säuren lösen sie auf und scheinen sie selbst beim Kochen nicht zu verändern. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt giebt sie braune Färbung und auf Zusatz von Was-

---

*) Liebig, Wöhler et Liebig Ann. Bd. 86. S. 125.

ser einen amorphen citrongelben Niederschlag. Die Lösungen in Alkalien werden durch Säuren gefällt, die niederfallende Säure durch überschüssige Mineralsäure wieder gelöst. Die Verbindungen mit Alkalien und alkalischen Erden krystallisiren sehr gut. Die Lösung in Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen voluminösen weissen Niederschlag.

Nachweis. Sie ist bis jetzt nur als spontan entstehender Niederschlag im Hundeharne gefunden; wird isolirt durch Abfiltriren von der Flüssigkeit, Lösen in Kalkwasser, Verdünnen der Lösung mit Wasser, Erwärmen, Filtriren und Ansäuren des Filtrates mit Salzsäure. Zu ihrem Nachweise müssen die sämmtlichen bekannten Eigenschaften verglichen werden.

Inosinsäure *) ($C^{10} H^8 N^2 O^{12}$). Eigenschaften. Amorphe weisse, in Wasser leichtlösliche, in Alkohol oder Aether unlösliche Substanz. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Beim Erhitzen über 100° wird sie gebräunt uud riecht dann nach gebratenem Fleische. Sie verbindet sich mit Alkalien oder alkalischen Erden zu krystallisirenden, in Wasser leichtlöslichen, in Alkohol unlöslichen Salzen.

Trennung. Sie ist bis jetzt nur in der Mutterlauge der Fleischflüssigkeit gefunden, aus welcher Kreatin bereits auskrystallisirt ist (s. Kreatin §. 22.). Man erhält sie aus derselben durch Versetzen der Mutterlauge mit Alkohol, Stehenlassen des Gemenges einige Tage lang; man giesst dann die alkoholische Flüssigkeit ab, wäscht mit Alkohol, löst dann in wenig heissem Wasser, fügt etwas Chlorbaryum hinzu und lässt erkalten; es scheiden sich Blättchen von inosinsaurem Baryt aus, welche abgetrocknet in etwas Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wer-

*) Liebig, Wöhler et Liebig Ann. Bd. 62. S. 325.

den. Durch Verdunstung des Filtrates erhält man die Inosinsaure.

Der getrocknete Inosinsaure Baryt muss beim Glühen, Lösen des Rückstandes in Salzsäure und Fällen mit Schwefelsäure 30,51 pCt. Baryt geben.

Cerebrinsäure (Zusammensetzung unbekannt). Eigenschaften. Weisse Körner, in heissem Wasser aufquellend, in kaltem Alkohol etwas löslich, besser in heissem Alkohol oder heissem Aether. Sie ist nicht flüchtig, soll 2,3 pCt. Stickstoff und 0,9 pCt. Phospor enthalten. Bei ihrer Verbrennung bleibt ein Gemenge von Kohle und Phosphorsäure. Sie verbindet sich mit Alkalien oder Alkalischen Erden.

Nachweis. Die Quellung in Wasser, Entwickelung von Ammoniak beim Glühen mit Natronkalk, Hinterlassung von Phosphorsäure beim Verbrennen mit Salpeter characterisiren diese Säure, welche freilich schwer zu reinigen ist.

Schweisssäure*) ($C^{10}H^{9}NO^{14}$) (Hydrotsäure). Eigenschaften. Syrupartige Substanz, entwickelt in der Wärme Ammoniak, reagirt sauer, bildet sehr leichtlösliche, nicht krystallisirende Salze; nur das gleichfalls amorphe Silbersalz ist in absolutem Alkohol unlöslich.

Man erhält die Schweisssäure durch Verdünsten des Schweisses zum Syrup, Versetzen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und etwas rauchender Salzsäure, Trennung von ausgeschiedenen Chlormetallen durch Filtration; das Filtrat unter Hinzufügen von etwas Wasser auf ein kleines Volumen abgedampft, wird mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, mit absolutem Alkohol übergossen, filtrirt, mit Alkohol gewaschen. Das schweisssaure Silberoxyd vom Chlorsilber durch Lösen in Wasser getrennt, und aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff das Silber gefällt. Die Analyse des getrockneten Silbersalzes liefert den Nachweis der Schweisssäure.

---

*) Favre Compt. reud. T. 35. S. 721 u. Arch. 1853.

§. 35.

Kohlehydrate.

Eigenschaften. Stickstofffreie Stoffe, welche Wasserstoff und Sauerstoff in äquivalenten Mengen enthalten ($C^m H^n O^n$); nicht flüchtig, unlöslich in Aether, neutral reargirend. Sie geben beim Schmelzen mit Aetzkali Essigsäure und Propionsäure, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Oxalsäure.

I. Glycoïde

löslich in Wasser, weniger in Alkohol, krystallisirbar, meist leicht veränderlich.

Harnzucker ($C^{12}H^{12}O^{12}$) (Glycose). Eigenschaften. Farblose, mikroskopische, rhombische Krystallblättchen, radial um einzelne Punkte zu Körnern und Kugeln vereinigt, sehr leicht löslich in Wasser; die concentrirte wässrige Lösung bildet einen dicken Syrup, aus welchem erst nach längerem Stehen in der Kälte sich Krystallkugeln ausscheiden, wobei dann der ganze Syrup bald krystallinisch erstarrt (unter Freiwerden von Wärme). In Alkohol ist er schwerer löslich als in Wasser, unlöslich in Aether. Die Lösungen drehen die Polarisationsebene des polarisirten Lichtes nach rechts und zwar dreht eine kalt frisch bereitete Lösung stärker nach rechts, als eine heiss bereitete oder bereits längere Zeit bestehende Lösung. Bei 100° schmelzen die Krystalle unter Verlust von 2 Aequivalenten Krystallwasser. Bei 140° verwandelt er sich in eine braune harzartige, nichtkrystallisirende Masse, Caramel. Beim stärkern Erhitzen entweichen Kohlensäure, Kohlenwasserstoffe, und es bleibt eine voluminöse Kohle. Er verbindet sich mit Alkalien oder alkalischen Erden, diese Verbindungen sind unlöslich in absolutem Alkohol, die Kaliverbindung ist sehr leichtlöslich in Wasser, die Kalkverbindung ist leichter

7*

löslich in Wasser als der Aetzkalk. Beim längeren Stehn oder Erhitzen des Harnzuckers mit Aetzalkalilaugen tritt zunächst gelbe, dann feuerrothe, endlich dunkelbraune Färbung unter Zersetzung des Zucker ein. Durch Säuren wird der Harnzucker in der Kälte nur sehr langsam angegriffen, concentrirte Schwefel- oder Salzsäure bräunen die Lösung allmälig, beim Erhitzen schnell, concentrirte Salpetersäure zersetzt ihn beim Erhitzen unter Bildung von Oxalsäure und Zuckersäure. Organische Säuren sind ohne Einwirkung. Der Harnzucker krystallisirt leicht mit andern Salzen zusammen, wenn die gemischten Lösungen beider zur Krystallisation abgedampft werden. Die Verbindung von Harnzucker mit Kochsalz bildet schöne makroskopische sechsseitige Doppelpyramiden. *(Fig. 15.)*

Fig. 15.



Die Lösung des Harnzuckers in Wasser löst Kupferoxydhydrat zu einer dunkelblauen Flüssigkeit, beim Erwärmen oder Stehen der Lösung tritt unter Oxydation des Zuckers zu verschiedenen Stoffen Ausscheidung von gelbem oder rothen fein vertheilten Kupferoxydul ein, während die Lösung sich entfärbt. Das Kupferoxydul bildet einen äusserst feinkörnigen, nicht flockigen Niederschlag. Die Oxyde der edlen Metalle werden gleichfalls beim Kochen mit Harnzuckerlösung unter Abscheidung von regulinischem Metall zersetzt. Basisch salpetersaures Wismuthoxyd wird bei Gegenwart von kohlensaurem Natron von Zuckerlösung beim Kochen zu Wismuthsuboxyd reducirt.

Mit Bierhefe bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter wässriger Lösung hingestellt, zerfällt der Harnzucker in Kohlensäure und Alkohol ($C^{12}H^{12}O^{12} = C^4O^8 + C^8H^{12}O^4 = 2\,(C^2O^4) + 2\,(C^4H^6O^2)$) unter Wärmeentwickelung; ist die Temperatur nicht zu hoch und die Lösung hinlänglich verdünnt, so ist die Zersetzung vollständig; ist die Lösung zu concentrirt, so unterdrückt der gebildete Alkohol die wei-

tere Gährung; ist die Temperatur zu hoch, so bilden sich auch andere Zersetzungsproducte.

In Berührung mit saurer Milch, faulenden Eiweissstoffen, besonders Caseïn u. s. w. setzt sich 1 Aequival. Harnzucker in hinlänglich verdünnter Lösung in 1 Aequival. Milchsäure um, Anwesenheit von Alkalien begünstigt, freie Mineralsäuren stören diese Umsetzung.

Trennunng und Nachweis. Ehe man eine Flüssigkeit auf das Vorhandensein von Harnzucker prüfen kann, muss man etwa vorhandene Eiweissstoffe durch Kochen (nöthigenfalls durch Neutralisation mit Essigsaure nnd Zusatz von Schwefelsaurem Natron) entfernt haben. Eiweissfreie Lösungen geben beim Abdampfen zum Syrup nach einiger Zeit Krystalle von Harnzucker, wenn sie reichliche Mengen davon enthalten. Jedenfalls kann man eine solche eiweissfreie wässrige Lösung mit den folgenden Proben direct auf Zucker untersuchen. Ist nur sehr wenig Zucker vorhanden, oder sind in der Lösung noch Stoffe zu vermuthen, welche eine Verwechselung geben könnten, so dampft man die wässrige Lösung möglichst stark im Wasserbade ein und extrahirt den Rückstand mit heissem absoluten Alkohol, filtrirt und kann nun entweder den Alkoholextract im Wasserbade verdampfen und den Rückstand, in Wasser gelöst, auf Zucker untersuchen, oder das alkoholische Filtrat mit einer Lösung von Kali in absolutem Alkohol fällen und den Niederschlag (welcher sehr hygroskopisch ist) in wenig Wasser lösen und dann die folgenden Proben anstellen.

1) Probe mit Aetzalkalilauge. Man fügt zu einer Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit etwas concentrirte Kali- oder Natronlauge und erwärmt, nach kurzer Zeit tritt gelbe, dann feuerrothe, endlich braune Färbung der Flüssigkeiten ein, wenn Zucker zugegen ist. Meist beginnt die Färbung, wenn man nicht zu sehr umschüttelt, in der

obersten Schicht der Flüssigkeit. Diese Probe giebt sehr geringe Mengen von Zucker nicht mehr an, ausserdem werden auch andere Stoffe von Aetzlaugen beim Erwärmen allmälig braun gefärbt. Man darf sich daher nie mit dieser Probe allein begnügen.

2) Trommersche Kupferprobe. Zu einem andern Theile der zu prüfenden Flüssigkeit fügt man Natronlauge (entsteht ein starker flockiger Niederschlag, so filtrirt man diesen ab) und dann ein möglichst geringes Quantum einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Man schüttelt dann um und fügt, wenn sich das zuerst niedergeschlagene Kupferoxydhydrat beim Umschütteln wieder gelöst hat, so lange tropfenweise die Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hinzu, bis die Lösung des Kupferoxydhydrates beim Umschütteln sich schwieriger zu lösen beginnt (hat man Ueberschuss von Kupferlösung zugefügt, so filtrirt man diesen ab). Man erwärmt dann die Flüssigkeit über einer kleinen Flamme allmälig bis zum beginnenden Kochen. Ist Harnzucker in der Lösung, so zeigt sich bereits vor dem Kochen eine deutliche gelbe oder rothe Abscheidung von Kupferoxydul, welche sich nun bei Erhaltung dieser Temperatur fortsetzt, bis Alles gelöste Kupferoxydhydrat in Oxydul verwandelt ist.

Statt der Alkalilauge und des schwefelsauren Kupferoxydes kann man sich zu dieser Probe auch des weinsauren Kupferoxydkalis in verdünnter Natronlauge gelöst und mit überschüssigem weinsaurem Kali-Natron versetzt (Fehling'sche Probeflüssigkeit) bedienen; da jedoch diese Probeflüssigkeit beim Kochen oder Stehen im Sonnenlichte leicht selbst eine Reduction des Kupferoxydes zu Oxydul bedingt, so ist diese Probe bei Weitem nicht so sicher, als die Trommersche Probe.

Ein heftiges Kochen der Flüssigkeit ist auch bei der Trommerschen Probe zu vermeiden, 1) weil die freie Natron-

lauge den Zucker, welcher nicht mit hinreichendem Kupferoxydhydrat versehen wäre, unter Braunfärbung zersetzen und dadurch wegen der dunklen Farbe der Flüssigkeit Schwierigkeit in der Beurtheilung der Farbe des Niederschlages bedingen würde. 2) weil auch andere Stoffe Kupferoxydhydrat zu lösen und beim anhaltenden Kochen etwas in Oxydul zu reduciren vermögen.

Die zu verwendende Kali- oder Natronlauge darf nicht zuviel Kohlensäure enthalten, da sich sonst leicht basisch kohlensaures Kupferoxyd bildet und man dann sehr viel Lauge hinzufügen muss, um eine leichte Lösung des Kupferoxydes zu bewirken. Ist Ammoniak oder eins seiner Salze in der Lösung, so können geringe Mengen von Zucker verdeckt werden, da Ammoniak auch Kupferoxydul löst und es beim Neutralisiren erst ausfallen lässt.

Eine blosse Veränderung der blauen Farbe der Flüssigkeit beim Erwärmen in gelb oder grün zeigt nicht das Vorhandensein von Zucker an, nur ein sich bildender feiner gelber oder rother Niederschlag von Oxydul ist characteristisch. Zuweilen scheidet sich, wenn nur sehr geringe Spuren von Zucker in der Flüssigkeit sich befinden, das Kupferoxydul erst beim Stehn binnen einiger Minuten aus.

Rohrzucker löst Kupferoxydhydrat leicht auf, reducirt es aber beim Kochen viel schwerer als Harnzucker.

3) Böttger's Probe mit Wismuthoxyd. Man fügt zu einer Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit eine Messerspitze voll basisch salpetersaures Wismuthoxyd, alsdann etwas Lösung von kohlensaurem Natron (1 Theil krystallis. kohlensaures Natron anf 3 Theile Wasser) und erhitzt dann, indem man etwas umschüttelt, zum Kochen. Ist viel Harnzucker in der Flüssigkeit, so tritt bald Schwärzung des weissen Magisterium Mism. ein (Bildung von Wismuthsuboxyd); sind aber nur Spuren von Zucker vorhanden, so

tritt graue Färbung des Wismuthsalzes ein (durch theilweise Reduction).

Rohrzucker bewirkt diese graue oder schwarze Färbung nur bei sehr anhaltendem Kochen oder gar nicht. Ebenso ist Harnsäure ohne Einfluss auf diese Probe, welche allerdings zuweilen das Kupferoxydhydrat nicht allein zu lösen (dies thut sie als zweibasische Säure immer), sondern auch zu Oxydul zu reduciren scheint.

4) Gährungsprobe. Man bringt in einen Apparat wie Fig. 2. oder einen Will. Fresenius'schen Kohlensäureapparat eine Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit (etwa 20 Ccm.), bringt dazu etwas mit Wasser gewaschene Bierhefe, schüttelt ein wenig um und lässt dann das Ganze einige Zeit stehn. Befindet sich in dem Apparat *B* oder der entsprechenden Flasche eines Kohlensäureapparates Schwefelsäuren, so wird man die in der Flasche *A* beginnende Gährung bald an einer Entwickelung von Gas in der Flüssigkeit und Heraustreten durch die Schwefelsäure bemerken. Die Gährung stellt sich meist sehr bald ein und ist gewöhnlich nach 12 bis 36 Stunden beendet. Man erkennt dies Ende daran, dass die Flüssigkeit die Hefe als Bodensatz abscheidet und klar wird. Es ist gut, der Probe vor dem Beginne des Experimentes etwas Weinsäure zuzusetzen, besonders nöthig ist dies, wenn die zu prüfende Flüssigkeit alkalisch reagirt.

Ist die Kohlensäure-Entwickelung zu Ende, so kann man dann durch Destillation unter Zusatz von Chlorcalcium zur gegohrenen Flüssigkeit ein Destillat in einer abgekühlten Vorlage gewinnen, welches den gebildeten Alkohol enthält, welcher sich durch Geruch, spec. Gewicht. Zersetzung der Chromsäure zu Chromoxyd u. s. w. zu erkennen giebt.

5) Die Drehung, welche die Polarisationsebene erfährt, wenn polarisirtes Licht eine Harnzuckerlösung durchwan-

dert, kann sehr wohl zur Erkennung des Harnzuckers dienen, da jedoch sowohl rechtsdrehende als linksdrehende andere Stoffe in diesen Flüssigkeiten sich befingen können, so wird man nie allein auf dieser Probe fussen dürfen, da sowohl andere linksdrehende Stoffe, z. B. Eiweiss den vorhandenen Harnzucker maskiren als auch Gallensäuren für Harnżucker angesehn werden könnten. Hat man sich von der Abwesenheit der Gallensäuren überzeugt, so wie von der Abwesenheit des Eiweisses (oder dasselbe durch Coagulation entfernt), so kann eine deutliche Rechtsdrehung der Polarisationsebene durch thierische Flüssigkeiten nur durch in denselben enthaltenen Harnzucker oder Milchzukker bedingt sein, wenn nicht fremde Stofle in die Flüssigkeiten gekommen waren (z. B. Rohrzucker, Dextrin). Das Nähere über die Untersuchung siehe II. Abschnitt quantitat. Bestimmung des Zuckers im Harne.

Ist die Menge des Zuckers sehr unbedeutend, so giebt weder die Gährung noch die Untersuchung mittelst des Polarisationsapparates diese Spuren zu erkennen, hier sind allein die Proben von Trommer und Böttcher brauchbar.

§. 36.

Milchzucker ($C^{24}H^{22}O^{22}$). Eigenschaften. Farblose, durchsichtige, vierseitige Prismen oder Rhomboëder, die jedoch fast nie ausgebildet sind, sondern die verschiedensten Combinationen der Flächen zeigen; sie enthalten 2 Aequival. Wasser. Der Milchzucker löst sich langsam im kalten Wasser (1 Theil löst sich in 7 Theilen Wasser), sehr leicht in kochendem Wasser, schwerer in heissem Weingeist, ist durch Alkohol aus der concentrirten wässrigen Lösung krystallinisch fällbar. In kaltem Alkohol ist er fast unlöslich. Er hat einen sehr wenig süssen Geschmack, die Lösungen reagiren neutral. Wird er in der Lösung auf 130° erhitzt, so färbt sich diese braun. Mit verdünnten Säuren

erwärmt, wandelt er sich in eine andere Zuckerart, Lactose*) um, welche die Polarisationsebene des Lichtes viel stärker rechts dreht, als der Milchzucker. Der Milchzucker selbst dreht sie ein wenig weiter rechts, als der Harnzukker, aber viel weniger als Rohrzucker. Die kalt frisch bereitete Lösung dreht etwas weiter rechts, als die heiss bereitete oder längere Zeit bereits bestehende gleich concentrirte Lösung. In Berührung mit Caseïn, altem Eiweiss oder Kleber geht der Milchzucker sehr leicht in die milchsaure Gährung ein, welche ohne Gasentwickelung für ein Aequiv. Milchzucker unter Aufnahme von 2 Aequiv. Wasser 2 Aequiv. Milchsäure liefert. Mit Hefe versetzt, tritt in der wässrigen Lösung des Milchzuckers erst nach längerer Zeit alkoholische Gährung mit Kohlensäureentbindung ein. Mit Salpetersäure erwärmt liefert der Milchzucker ausser Oxalsäure, Zuckersäure, Kohlensäure, noch Schleimsäure. Die mit Alkalien oder kohlensauren Alkalien versetzte Lösung des Milchzuckers braunt sich allmälig beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erhitzen schnell. Kupferoxydhydrat wird von wässriger Milchzuckerlösung gelöst und beim Stehn oder schnell beim Erwärmen zu gelbem oder rothem feinkörnigem Kupferoxydul reducirt. Wismuthoxyd wird gleichfalls reducirt wie durch Harnzucker.

Trennung und Nachweis. Ehe man auf Milchzucker untersuchen kann, ist es erforderlich, die Eiweissstoffe durch Kochen, nöthigenfalls unter Zusatz von Essigsäure und schwefelsauren Natron zu coaguliren und durch Filtration aus der Flüssigkeit zu entfernen. Die Flüssigkeiten von Eiweissstoffen befreit werden so wie es vom Harnzucker angegeben ist (§. 35. Probe 1. 2. 3. 5.) untersucht. Die Probe 4., welche für Harnzucker angegeben ist, würde ein etwas anderes Resultat ergeben, wenn man es mit Milch-

*) Pasteur Compt. rend. XLII., S. 347.

zucker zu thun hat, indem hier während der ersten Stunden nach dem Versetzen mit Hefe keine Gährung eintritt, wenigstens keine Entwickelung von Kohlensäure. Hat man das Vorhandensein eines Zuckers durch obige Proben erwiesen, so würde durch Eindampfen der Flüssigkeit mittelst der Luftpumpe über Schwefelsäure, Extraction des gepulverten Rückstandes mit heissem Weingeist, Verdunsten der filtrirten Lösung im Wasserbade zum Syrup, Uebergiessen des letzteren nach dem Erkalten mit ein Paar Tropfen absoluten Alkohol und Stehenlassen eine Krystallisation des Milchzuckers zu erhalten sein, welche mit Harnzucker nicht verwechselt werden kann, wenn auch die Formen, in denen der Milchzucker krystallisirt, höchst mannigfaltig sind. Die Verbindung des Harnzuckers mit Kochsalz scheint beständig in den sechsseitigen Doppelpyramiden aufzutreten, der Harnzucker selbst in den beschriebenen Kugeln, Milchzucker in grossen rhombischen Tafeln und Pyramiden mit den verschiedensten Abstumpfungen der Ecken und Kanten.

Ein wichtiger Unterschied zwischen Milch- und Harnzucker liegt in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure. Durch kurzes Kochen mit Salpetersäure wird Milchzucker in Schleimsäure verwandelt, Harnzucker in die Zuckersäure. Schleimsäure ist schwerlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, Zuckersäure leichtlöslich in Wasser oder Alkohol. Beide sind 2basisch, isomer ($C^{12}H^{10}O^{16}$) und werden durch weiteres Kochen mit Salpetersäure in Oxalsäure und Kohlensäure verwandelt.

Von Rohrzucker unterscheidet sich Milchzucker schon durch Trommer's und Böttchers Proben

Alle Flüssigkeiten, welche man auf Milchzucker untersuchen will, müssen ganz frisch in Arbeit genommen oder bis dahin mit Alkohol gemischt werden, da sonst leicht Zersetzung zu Milchsäure stattfindet.

§. 37.

Inosit ($C^{12}H^{12}O^{12}$). Eigenschaften. Farblose rhombische Tafeln oder Prismen, welche 4 Aequiv. Krystallwasser enthalten. Die Krystalle verwittern an trockner Luft, sind leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol oder Aether. Durch Kochen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure oder Aetzalkalilaugen wird Inosit nicht verändert. Die wässrige Lösung löst Kupferoxydhydrat, ohne es beim Kochen zu reduciren. Mit Bierhefe geht eine Inositlösung keine Alkoholgährung ein. Mit concentrirter Salpetersäure digerirt geht er in Nitroinosit über, welcher durch Schwefelsäure gefällt wird und in Alkohol löslich ist. Nitroinosit reducirt Silberoxyd (Inosit nicht), auch Kupferoxyd zu Oxydul.

Trennung siehe Gewebsflüssigkeiten im II. Abschnitt.

Nachweis. Scherer's Probe: Man bringt die zu prüfende Substanz mit Salpetersäure auf Platinblech, verdampft fast zur Trockne. Der Rückstand mit Ammoniak und einem Tropfen Chlorcalciumlösung versetzt und vorsichtig zur Trockne abgedampft, giebt eine schön rosarothe Färbung.

Im Uebrigen dienen die Lösung des Kupferoxydhydrat und Mangel der Reduction beim Kochen, neben der Unfähigkeit zu gähren und den Eigenschaften der Krystalle dazu, diesen Stoff zu characterisiren.

§. 38.

II. Amyloïde.

Glycogen *) ($C^{12}H^{12}O^{12}$) (substance glycogénique).

Eigenschaften. Amorph, farblos, reagirt neutral, geschmack- und geruchlos, unlöslich in Alkohol oder Aether,

*) Hensen, Würzb. Verhandl. Bd. 7. S. 219. Virchow, Arch. Bd. 11. S. 395. Bernard, Gazette médicale de Paris. 1857. Nr. 13.

in Wasser nach vorherigem Aufquellen sich zu einer opalescirenden Flüssigkeit lösend. Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge wird es nicht verändert (?); die wässrige Lösung löst Kupferoxydhydrat, ohne es beim Kochen zu reduciren. Durch Digestion mit schwacher Salzsäure oder mit Speichel oder Pancreassaft wandelt sich das Glycogen in Zucker um, welcher die Polarisationsebene nach rechts dreht, direct gährungsfähig ist, Kupferoxydhydrat nicht allein löst, sondern auch in der Wärme leicht zu Oxydul reducirt. Durch Digestion mit Salzsäure bis zur Lösung zur klaren Flüssigkeit (bis die Opalescenz verschwunden ist; nicht länger!) oder durch Behandlung mit Diastase, oder durch Röstung wird aus dem Glycogen ein dem vegetabilischen Dextrin analoger Stoff gewonnen. In concentrirter Salpetersäure gelöst, wandelt sich das Glycogen in Xyloïdin um; mit schwacher Salpetersäure gekocht giebt es Oxalsäure. Durch Jod wird es roth oder violett gefärbt. Nach Sanson*) ist diese Substanz selbst Dextrin und wird durch vegetabilische Nahrung in das Blut nnd Fleisch der Pflanzenfresser und von da in das Blut der Fleischfresser aufgenommen.

Nachweis. Um Glycogen (Dextrin?) nachzuweisen, ist es am wesentlichsten, die Umwandlung in Zucker unter den oben angeführten Verhältnissen hervorzurufen. Rücksichtlich der Isolirung ist es erforderlich, schnell zu operiren; der Gewebstheil schnell zerkleinert in kochendes Wasser gebracht, kurze Zeit gekocht, filtrirt und ausgepresst, mit heissem Wasser abermals gekocht, filtrirt, ausgepresst; die Filtrate etwas concentrirt, mit Alkohol das Glycogen gefällt, filtrirt, wieder in Wasser gelöst und entweder durch Ansäuren mit Essigsäure (Hensen) oder durch Kochen mit Alkalilauge (Bernard) das noch enthaltene Eiweiss

*) Sanson, Compt. rend. 1857. 7. Septbr.

gefällt oder zerstört, die filtrirte Lösung im Wasserbade getrocknet, gepulvert, mit Aether von Fett befreit. War mit Natron gekocht, so kann man dies durch Neutralisiren mit Essigsäure und Extraction mit Alkohol vom Glycogen trennen.

Amyloïdsubstanz *) (Zusammensetzung unbekannt.) Eigenschaften. Amorphe in Wasser, Alkohol, Aether unlösliche Substanz, durch Jod roth, violett oder blau gefärbt. Die in concentrischgeschichteten Körnern oder Knollen sich findende Substanz wird durch Jodlösung unmittelbar blau gefärbt; die in Gewebstheile infiltrirte Substanz wird durch Schwefelsäure und Jod roth gefärbt. Eine Umwandlung in Zucker ist noch nicht gelungen.

Nachweis gründet sich auf das Verhalten gegen schwache Jodlösung und Unlöslichkeit in obigen Flüssigkeiten. Ein Zusatz starker Jodlösung oder von Schwefelsäure und Jodkalium führt leicht zu Täuschungen, letztere wegen stattfindender Ausscheidung von Jodpartikelchen.

§. 39.

Cholesterin ($C^{52}H^{44}O^{2}$ **). Eigenschaften. Das Cholesterin bildet fettig anzufühlende, durchsichtige, farblose Krystallblättchen, deren Winkel manche Verschiedenheit zeigen. Sehr häufig erscheint dasselbe in rhombischen Tafeln mit stumpfen Winkeln von 100° 30′ und spitzen Winkeln von 79° 30′, oft aber auch in mehr rechtwinklichen Tafeln, deren stumpfer Winkel 92° 30′ und deren spitzer Winkel 87° 30′ beträgt. Bei der Krystallisation zeigt sich oft Abrundung der stumpfen Winkel und dabei eine Zuspitzung des spitzen Winkels; zuerst treten Nadeln, dann ungleichseitige Wetzsteinformen auf und diese gehen endlich

---

*) Virchow Arch. f. path. Anat. VI. 416.

**) Die Formel des Cholesterin steht noch nicht fest.

in rhombische Tafeln über. Die Krystalle sind oft so dünn, dass sie nur bei sehr engem Diaphragma unter dem Mikroskope sichtbar werden. Das Cholesterin ist stickstofffrei, schmilzt bei 145°, erstarrt bei 135°, destillirt unzersetzt im luftleeren Raume bei 360°; es ist unlöslich in Wasser, unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, scheidet sich aber beim Erkalten der Lösung nicht vollständig wieder aus. Es ist leichtlöslich in Aether, Chloroform, Steinkohlenöl, etwas löslich in wässrigen oder besser in alkoholischen Seifenlösungen. Seine Lösungen reagiren neutral und drehen die Polarisationsebene entsprechend ihrem Gehalte an Cholesterin nach links. Auch die Gallensäuren und ihre Salze, sowie flüchtige und nicht flüchtige Fette und Oele lösen Cholesterin. Durch Aetzalkalien wird es beim Kochen nicht verändert, wohl aber beim Zusammenschmelzen. Durch concentrirte Salpetersäure wird es unter Bildung von Cholesterinsäure zersetzt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst und in isomere Stoffe, die Cholesteriline verwandelt. Durch concentrirte Schwefelsäure und Jod, oder Chlorzink und Jod wird Cholesterin in Substanz schön blau gefärbt, wenn es rein ist; violett, grün oder roth, wenn es unrein ist.

Trennung und Nachweis. Die Trennung des Cholesterins von den verseifbaren Fetten und deren Säuren ist nicht immer ausführbar; die Trennung von den übrigen Substanzen dagegen leicht, nämlich mittelst Extraction des Gemenges mit kochendem Alkohol oder Aether. Seine Erkennung ist leicht, wenn es aus einem Alkoholextracte oder durch spontane Ausscheidung krystallinisch erhalten ist. Die völlige Unlöslichkeit in Wasser, das Verhalten zu kochendem Alkohol, Aether, Aetzalkalien, sowie die Krystallformen characterisiren es dann hinlänglich. Ist es mit Fetten gemischt, so kann man es durch seinen Einfluss auf polarisirtes Licht finden, und Spuren davon kann man in

Fetten noch durch Jod und Schwefelsäure oder Chlorzink nachweisen, wenn auch unzulänglich, da diese Färbungen durch Jod nicht bestimmten Verbindungen, sondern wie alle Blaufärbungen durch Jod wohl nur die Anzeige einer feinen Vertheilung von Jod in einem Körper geben.

§. 40.

Farbstoffe.

Blutfarbstoffe, Gallenfarbstoffe, Harnfarbstoffe. Melanin.

Das einzige Characteristische dieser Stoffe ist ihre Farbe. Sie scheinen alle stickstoffhaltig zu sein, werden meist leicht durch oxydirende Körper verändert. Nur von einer Modification des Haematin ist die procentische Zusammensetzung bekannt, von den andern ist sie wenigstens nicht mit Sicherheit ermittelt.

Blutfarbstoffe.

Haematin. Eigenschaften. Es giebt mehre Modificationen des Haematin, welche in ihren Eigenschaften wesentlich von einander verschieden sind.

1. Haematin des circulirenden Blutes besitzt die Fähigkeit, Sauerstoff zu condensiren; dieser condensirte Sauerstoff ist ziemlich unabhängig vom partiaren Drucke des Sauerstoffes der mit einem solchen Haematin in Berührung stehenden Atmosphäre; nur die vollständige Aufhebung dieses partiaren Druckes durch Evacuiren mittelst der Luftpumpe u. s. w., oder durch anhaltendes Einleiten von Kohlensäure oder Wasserstoff u. s. w. lässt auch den condensirten Sauerstoff frei werden. Mit Sauerstoff gesättigtes Haematin in Flüssigkeiten bildet hellrothe, nicht dichroïtische Lösungen, dagegen ist das von Sauerstoff befreite Haematin, in Wasser gelöst, stark dichroïtisch, in dünnen Schichten grün, in dickeren roth und zwar ist eine

solche Lösung wegen der Lichtzerstreuung bei weitem dunkler roth, als eine gleich concentrirte Lösung von Haematin, welches mit Sauerstoff gesättigt ist. Durch Einwirkung von Säuren oder fixen Alkalien oder Metallsalzen, welche coagulirend auf die Eiweissstoffe wirken, wird diese Modification in die andere übergeführt. Weder durch Ammoniak, noch durch kohlensaures Ammoniak wird diese Verwandlung in die andere Modification bewirkt, vielmehr wird mit Ammoniak gesättigtes Blut durch Evacuiren des Ammoniak mittelst der Luftpumpe oder durch anhaltendes Hindurchleiten von atmosphärischer Luft wieder fähig, Sauerstoff zu condensiren und sich dabei hellroth zu färben. Auch die neutralen Alkalisalze, selbst das kohlensaure Natron (für einige Zeit), verändern diese Modification nicht. Diese Modification ist noch nicht isolirt dargestellt, vielleicht besitzt diese Fähigkeit, den Sauerstoff zu condensiren, nicht das Haematin, sondern eine Verbindung von Haematin mit Globulin (Haematoglobulin, Blutroth von Berzelius) genannt.

2. Die andere Modification des Haematin, welche nicht nachweisbar im Blute enthalten ist, die sich jedoch oft in Extravasaten, im Magencententum, Urin u. s.w. findet, unterscheidet sich von der ersteren durch den Mangel der Fähigkeit, Sauerstoff zu condensiren. Nur diese zweite Modification ist bis jetzt aus dem Blute isolirt und untersucht worden; sie enthält $C = 65,35$ pr. Ct.; $H = 5,45$ pr. Ct.; $N = 10,40$ pr. Ct.; $O = 11,88$ pr. Ct.; $Fe = 6,93$ pr. Ct.*) Durch diesen hohen Eisengehalt zeichnet sich dies Haematin vor allen untersuchten Stoffen des Thierkörpers aus. Getrocknet ist es amorph, dunkelbraun, unlöslich in Wasser, Alkohol oder Aether, löslich in verdünnten Alkalien oder Mineralsäuren und wird bei der Neutralisation der Lösung

*) Mulder's Analyse.

nicht gefällt oder nur dann, wenn in dieser Lösung ein anderer Körper aus der Lösung gefällt wird, z. B. Eiweiss, Thonerde, Eisenoxyd u. s. w. So wird auch bei Coagulation des Blutes stets der bei weitem grösste Theil oder alles Haematin ausgefällt. (Nur die Fällung der Eiweisskörper mittelst Terpentinöl scheint eine Ausnahme zu machen; hier erhält man eine schwarze Flüssigkeit und ein weisses Coagulum.) In Alkohol, welcher etwas Alkali oder etwas Schwefelsäure enthält, ist trocknes Haematin löslich; durch Kochen mit Bleioxydhydrat wird eine Lösung in Schwefelsäure enthaltendem Alkohol vollständig gefällt. Etwas löslich ist Haematin in fetthaltigem Aether. Schwefelsaures Natron mit Haematin trocken zusammengerieben giebt, mit Wasser übergossen, eine wässrige Lösung von Haematin. Es ist schwer zu zersetzen; durch Chlor wird es entfärbt und dabei Eisenchlorid gebildet; durch unterchlorige Säure wird es langsam verändert, ebenso durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Beim Erhitzen bis zum Glühen bleibt das Eisen des Haematin als Eisenoxyd zurück. Trocknes Haematin mit concentrirter Schwefelsäure 48 Stunden lang hingestellt, dann mit Wasser übergossen, giebt unter Entwickelung von Wasserstoff sein Eisen als Oxydul an die Schwefelsäure ab, der hierbei gebildete eisenfreie Stoff soll im Uebrigen ganz analog dem Haematin sich verhalten.

Der Nachweis des Haematin beruht hauptsächlich auf der Intensität der rothen oder braunen Farbe in alkalischen Lösungen, der Schwerzersetzlichkeit durch Salpetersäure, der Löslichkeit des trockenen Haematin in schwefelsäurehaltigem Alkohol und dem Nachweis des Eisenoxydes in der Asche dieser Lösung.

Verfahren. Vermuthet man in einer Substanz Haematin, so prüft man auf die Farbenveränderung beim Uebergiessen mit verdünnten Alkalien und dann mit verdünnter

Schwefelsäure. Wird die dunkelrothbraune oder grünlichbraune alkalische Lösung beim Uebersättigen mit Schwefelsäure hellbraun, ohne dass ein wesentlicher Niederschlag gebildet war, so deutet dies auf Haematin. Entsteht beim Ansäuren ein Niederschlag (Albumin u. s. w.) so untersucht man in dieser Weise das saure Alkoholextract einer Probe der getrockneten Substanz mit Natronlauge. Einen andern Theil des Alkoholextractes dampft man zur Trockne ein und verascht im Porcellanschälchen, versetzt die Asche mit eisenfreier Salzsäure, erwärmt, fügt etwas Wasser hinzu, filtrirt durch eisenfreies Filtrirpapier und untersucht das Filtrat mit Ferrocyankalium auf Eisen. Beide Reactionen zusammen ergeben die Anwesenheit des Haematin. Zur Bestätigung sind die obigen Eigenschaften zu vergleichen und zu prüfen.

Haematoïdin (Zusammensetzung unbekannt). Eigenschaften. In kleinen mikroskopischen, rhombischen Prismen mit sehr ungleichen Winkeln (d. h. die spitzen Winkel sehr spitz, die stumpfen sehr stumpf), auch amorph, stets von rother Farbe (gelbroth bis zum dunkelsten Roth), in keiner Flüssigkeit löslich ohne Zersetzung. Von concentrirten Laugen der fixen Alkalien wird es allmälig zerstört, ebenso von concentrirter Schwefelsäure unter Umwandlung der rothen Farbe in grün, blau, rosa, gelb. Das Haematoïdin soll kein Eisen enthalten.*) Wasser, Alkohol, Aether verändern es nicht.

Der Nachweis lässt sich natürlich nur mikroskopisch liefern und es sind hier die Einwirkungen von Wasser, Essigsäure, Alkohol, Aetzalkalien und Schwefelsäure zu prüfen.

Melanin (Zusammensetzung unbekannt). Eigenschaften. Dieser Stoff ist noch schwerer zersetzbar als das Haematoïdin; weder concentrirte Schwefelsäure noch

*) Robin, Compt. rend. 1855.

concentrirte Alkalilauge vermögen eine vollständige Lösung zu bewirken. Concentrirte Salpetersäure zerstört es theilweise, noch mehr Untersalpetersäure, aber selbst diese letztere nicht vollständig. Unter dem Namen Melanin können viele verschiedene Stoffe einbegriffen sein, die wohl nur verschiedene Oxydationsstufen des Haematin darstellen und deren Trennung von einander noch nicht zu erzielen ist.

Wasser, Alkohol, Aether, verdünnte Säuren oder Alkalien sind ohne Einwirkung auf Melanin; seine Farbe variirt zwischen hellbraun bis zum tiefsten schwarz. Das ganz schwarze Melanin wird durch Agentien am schwierigsten verändert. Ganz reines Melanin, d. h. getrennt von den histogenetischen Stoffen (Keratin u. s. w.), wird noch gar nicht untersucht sein.

Nachweis. Die Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol, Aether und die Unveränderlichkeit in verdünnten Säuren oder Alkalien lassen das Melanin leicht von andern Farbstoffen unterscheiden, ebenso leicht von Schwefeleisen, welches sich hier und da durch Einwirkung der Fäulniss auf das Blut u. s. w. bildet. Dagegen ist man nicht im Stande, eine Unterscheidung des Melanin von Kohle, sei es reiner Kohlenstoff oder Steinkohle, Braunkohle u. s. w. auf chemischem Wege zu erzielen, während hier das Mikroskop gute Aufschlüsse geben kann.

§. 41.

Gallenfarbstoffe.

Cholepyrrhin (Biliphaeïn). Eigenschaften. Man kennt von diesem Körper bis jetzt kaum mehr als die Farbe und deren Aenderung durch verschiedene Agentien, besonders unter dem Einflusse der oxydirenden Stoffe. Es besitzt eine tief dunkelbraune, in verdünnten Lösungen gelbbraune Farbe mit einer Beimischung von olivengrün, ist

löslich in Wasser, Alkohol und Aether, wenn gewisse andere Stoffe sich gleichzeitig darin lösen. Wird in einer cholepyrrhinhaltigen Lösung ein Niederschlag erzeugt, so wird auch das Cholepyrrhin mehr oder weniger vollständig gefällt, sei der präcipitirte Körper ein sogenannter organischer oder anorganischer, doch scheinen einige Stoffe z. B. Cholesterin bei der Ausfällung fast gar keine, andere z. B. Niederschläge durch Bleisalze, sehr bedeutende Anziehung auf das Cholepyrrhin auszuüben. Durch basisch essigsaures Bleioxyd wird das Cholephyrrhin am Vollständigsten gefällt. Oxydation des Cholepyrrhin tritt beim Stehn der Lösung an der Luft nur sehr allmälig, durch ozonisirte Luft schnell ein; ebenso lassen Chlor, Jod, Brom die Oxydation schnell erfolgen, am stärksten wirkt die Untersalpetersäure. Durch Chlor, Jod, Brom oder Mineralsäuren wird das Cholepyrrhin grün gefärbt, durch grössere Mengen Chlor tritt endlich Entfärbung ein. Durch Untersalpetersäure oder ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure wird schon in der Kälte, fast augenblicklich in der Wärme, das Cholepyrrhin grün, dann blau, violett, rosa, hochroth und endlich hellgelb gefärbt; es durchläuft somit die Lösung die Farben des Spectrum in der richtigen Reihenfolge. Es giebt Zustände des Cholepyrrhin, bei welchen diese Aenderung der Farbe .sehr unvollständig eintritt, so wird z. B. das mit Kalk verbundene Cholepyrrhin der Gallensteine durch Untersalpetersäure oft schwer verändert und dann gleich, ohne dass man den vielfachen Farbenwechsel verfolgen könnte, gelb gefärbt

Nachweis. Das Verhalten des Cholepyrrhin gegen Säuren, insbesondere gegen Untersalpetersäure, macht es leicht, diesen Körper von andern zu unterscheiden, sobald nicht grössere Mengen anderer Stoffe zugegen sind, welche die Beobachtung des Farbenwechsels erschweren oder verhindern Ganz besonders schwierig, oft unmöglich, wird

diese Beobachtung bei Gegenwart von Haematin in derselben Lösung, in welcher man Cholepyrrhin aufsuchen will. Die Probe stellt man zweckmässig mit einer Salpetersäure an, welche durch Stehen im Sonnenlichte oder durch Zusatz etwas salpetrige Säure enthält, ohne dass jedoch die Menge der letzteren sehr bedeutend sein darf, da die concentrirte Untersalpetersäure sehr jähe Veränderungen hervorruft. Zu der zu untersuchenden Flüssigkeit, die sich im Probirröhrchen befindet, fügt man etwas von jener Salpetersäure, in der Weise, dass man bei geneigtem Probirgläschen die zugefügte Säure auf der schrägen Fläche des Gläschens auf den Boden desselben gleiten lässt, so dass nur eine sehr allmälige und ruhige Mischung beider Flüssigkeiten entstehn kann. Natürlich vermeidet man dabei alles Umschütteln. Ist Cholepyrrhin in der Lösung, so bildet sich die Farbenscala in der Flüssigkeit, eine Farbe über der andern, indem die zunächst unten entstehenden Farben nach und nach weiter aufwärts vorschreiten, bis endlich eine allgemeine hellgelbe Farbe das Ende der Reaction giebt. Es ist bei dieser Reaction weder die eine noch die andere Farbe characteristisch, so fehlt z. B. oft blau oder violett und die Färbung der Flüssigkeit springt aus grün in roth über (es ist dann ein brauner Farbstoff ausserdem vorhanden). Der Wechsel der Färbung in der angegebenen Richtung charakterisirt das Cholepyrrhin. Hat man keine Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält, so kann man statt derselben auch mit einem Gemisch von 2 Theilen Salpetersäure und 1 Theile Schwefelsäure die Reaction anstellen.

Ist die zu prüfende Flüssigkeit reich an Kohlensäure oder Ammoniak (z. B. fauler Urin), so kann man die Probe nicht auf die obige Weise gut erhalten; die sich entwikkelnde Kohlensäure mischt alle Schichten schnell durcheinander und die Salpetersäure entwickelt bei Verbindung

mit Ammoniak viel Wärme und beschleunigt den Wechsel der Farbe, der um so kürzer ausfällt, als das Ammoniak auch wieder die salpeterige Säure zerstört. Dennoch kann man auch unter solchen Verhältnissen bei einiger Vorsicht im Zusatz der Säure gute bestimmte Resultate erhalten.

Gegenwart von Sehleim, Eiweiss, Zucker u. s. w. haben auf das Eintreten dieser Reaction keinen Einfluss. Bei schwachem Gehalt an Cholepyrrhin tritt die Reaction deutlicher hervor, wenn Eiweiss sich in der Lösung befindet, da dann die Farbenänderungen sich im Eiweisscoagulum sehr deutlich zeigen.

Biliverdin (Zusammensetzung unbekannt). Eigenschaften. Auch Biliverdin ist noch nicht isolirt dargestellt; es scheint durch Oxydation aus dem Cholepyrrhin entstehen zu können. Wie dies letztere wird jenes durch basisch essigsaures Bleioxyd oder Chlorbaryum gefällt, löst sich in Alkohol, besonders beim Erwärmen und bei Anwesenheit von Säuren mit grüner Farbe. Die grüne Farbe, jene Niederschläge sind neben dem Mangel des schönen Farbenwechsels bei seiner Zersetzung durch Salpetersäure und etwas salpetrige Säure seine hauptsächlichsten Kennzeichen. Flüssigkeiten, welche Spuren von Biliverdin enthalten, geben beim Schütteln einen grünen Schaum und bei Coagulation von etwas zu der Lösung gesetzter Eiweissflüssigkeit ein grünes Coagulum.

Der Nachweis des Biliverdin ist lediglich auf die Beobachtung der Färbung des sauren Alkoholextractes beschränkt. Man verfährt am Besten folgendermassen: Man fällt die zu prüfende Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Bleioxyd, filtrirt und wirft den Niederschlag sammt den Filter in Alkohol, der mit etwas Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht ist, erwärmt, filtrirt. Besitzt das Filtrat eine grüne Farbe, so schliesst man auf Anwesenheit von Biliverdin. Natürlich ist es unmöglich, bei Gegenwart von

Haematin diese Probe mit Erfolg anzustellen. Die Zerstörung durch salpetrige Säure kann noch Unterschiede von andern Substanzen geben.

§. 42.

Harnfarbstoffe.

Eigenschaften. Man kennt ausser der Farbe nur wenig von den Harnfarbstoffen. Am besten isolirt sind das Uroglaucin und Urohaematin, aber beide sind Zersetzungsproducte, wenigstens ist ihre Existenz im frischen Urin noch nicht erwiesen. Bei der sauren Gährung des Harnes werden die Harnfarbestoffe oxydirt, werden hierbei dunkler gefärbt, oder es zersetzen sich andere Stoffe in braune Materien. Bei der alkalischen Gährung wird der Harn heller gefärbt. Der dunkel gefärbte Harn wird des grössten Theils seines Pigmentes beraubt, wenn man ihn mit basisch essigsaurem Bleioxyd fällt. Durch Säuren wird der Harn dunkel gefärbt, besonders beim Erwärmen, durch Salpetersäure erhält man auch bei normalen Urinen oft eine schöne Rosafarbe, bei Gegenwart von Eiweiss ein rosafarbenes Coagulum und durch Salzsäure violette Färbung. Die hierbei producirten Stoffe sind noch ebenso unbekannt, als die Harnfarbstoffe selbst. Durch Chlor werden die Harnfarbstoffe entfärbt, ebenso durch Erwärmen mit Chlorsäure; durch salpeterige Säure wird der Harn hellgelb.

Uroglaucin besitzt eine schöne indigoblaue Farbe, ist unlöslich in Wasser oder Ammoniak, oft löslich in Alkohol. Man findet es entweder in amorphen Körnchen oder in mikroskopischen Krystallnadeln von dunkel- oder hellblauer Farbe. Durch Säuren wird diese blaue Farbe nicht verändert, ausser durch Salpetersäure, durch reducirende Stoffe scheint das Uroglaucin nicht verändert zu werden. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung wird es carmoisinroth, durch unterschwefeligsaures Natron wieder blau ge-

färbt. Alkalien zerstören es. Beim Abdampfen des Harnes mit Uroglaucin zersetzt es sich theilweise oder ganz; es sublimirt unzersetzt und soll sehr reich an Kohlenstoff sein. Vielleicht giebt es mehre blaue Harnfarbstoffe. Dieser gewöhnliche blaue Harnfarbstoff bildet sich besonders beim Stehen von schwach eiweisshaltigem Harn an der Luft, indem sich die Oberfläche dann mit blauem Farbstoff überzieht.

Urohaematin ist eisenhaltig, nicht flüchtig, von brauner Farbe, leichtlöslich in Alkalien oder Alkohol, Aether, Chloroform, unlöslich dagegen in Säuren, selbst in starker Schwefelsäure. Man erhält das Urohaematin durch Extraction des Rückstandes von abgedampften Harn mit Alkohol, Fällen mit Kalkmilch, Filtriren und Trocknen des Niederschlages, Zersetzen mit Salzsäure in Alkohol und Extraction mit Aether, Waschen des Aetherextractes mit Wasser. Der verdunstende Aether lässt das Urohaematin zurück. *)

Der Nachweis der Farbstoffe des Harns wird meist ein negativer sein, indem man sich überzeugt, dass man es eben nicht mit Haematin, auch nicht mit Gallenfarbstoffen zu thun hat, in welchem Falle dann zur Erklärung der Färbung eines Harnes ein Harnfarbstoff angenommen wird. Das Uroglaucin bildet sich häufig beim Stehen eines Harnes als grünes oder blaues Häutchen auf demselben, welches mikroskopisch blaue amorphe oder krystallinische Körnchen oder Nadeln oder Prismen zeigt. Harnfarbstoffe sind bis jetzt nur im Harne selbst gefunden. Vielleicht ist aber das Uroglaucin mit einem grünen oder blauen Farbstoffe

---

*) Nach dieser Darstellungsmethode dürfte das Eisen wohl als Eisenchlorid vom Aether aufgenommen werden können und wäre jedes Urohaematin noch mit Salzsäure zu reinigen.

identisch, welcher sich an der Oberfläche von Eiweissflüssigkeiten besonders Eiter bildet, wenn dieselben längere Zeit der atmosphärischen Luft ausgesetzt werden.

§. 43.

Histogene Stoffe.

Die hierhergehörigen Stoffe: Keratin, Chondrin, Glutin sind stickstoffhaltig, auch ein wenig schwefelhaltig, unlöslich in Alkohol oder Aether, ohne Reaction auf Lakmus. Beim Kochen mit Alkalilaugen oder concentrirten Mineralsäuren werden sie zersetzt unter Bildung von Leucin und Tyrosin. Durch Salpetersäure werden sie in der Wärme gelb gefärbt, durch rauchende Salpetersäure schon in der Kälte; die letztere löst sie in der Kälte unter Gasentwikkelung.

Trennung und Nachweis siehe §. 45 und unten Gewebsanalyse, II. Abtheilung.

Collagen und **Glutin** (leimgebendes Gewebe und Leim). Zusammensetzung in 100 Gewichttheilen: C = 50,37 H = 6,33 O = 25,35 N = 17,95.

Eigenschaften. Das leimgebende Gewebe ist theils ohne wahrnehmbare Form als mit wässriger Flüssigkeit imbibirte Substanz theils in Fibrillen und Strängen von verschiedenem Durchmesser, gleichfalls mit viel wässriger Flüssigkeit imbibirt, einer der hauptsächlichsten Bestandtheile der Gewerbe und stellt den Kitt dar, welcher den Organen Form, Haltung, Resistenz und Zähigkeit verleiht. Das leimgebende Gewebe quillt im Wasser stark auf, weniger in Salzlösungen; alle Substanzen, welche Wasser mit Kraft anziehn, lassen das leimgebende aufgequollene Gewebe bei ihrem Zusatz schrumpfen z. B. Alkohol, Salze. Säuren oder Alkalien lösen es jedoch unter vorausgehendem

Aufquellen auf zu einer im concentrirten Zustande gallertigen Flüssigkeit. Kochendes Wasser löst das leimgebende Gewebe zu Glutin, Zusatz von Essigsäure oder verdünnten Mineralsäuren beschleunigt diese Lösung.

Das Glutin, reiner Leim, existirt in 2 Modificationen, die eine gesteht beim Erkalten der nicht zu verdünnten Lösung zu einer Gallert der ganzen Lösung, ohne dass nachträglich eine Zusammenziehung der Gallert und Auspressung von Flüssigkeit stattfände. Die zweite gesteht beim Erkalten der Lösung gar nicht als Gallert. Man erhält die zweite aus der ersten oder aus Collagen durch anhaltendes Kochen mit Wasser. Die Lösung der ersten Modification ist nur sehr heiss filtrirbar, die zweite auch in der Kälte. Die Lösungen des Glutin werden weder durch Säuren noch durch Alkalien, auch nicht durch basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt. Die saure Glutinlösung wird durch Ferrocyankalium nicht gefällt; dagegen bewirken folgende Reagentien Fällungen in Glutinlösungen:

1. Gerbsäure. 2. Quecksilberchlorid. 3. Chlorwasser. 4. Platinchlorid.

Das leimgebende Gewebe sowie das Glutin drehen die Polarisationsebene des polarisirten Lichtes stark nach links. Eine Glutinlösung, mit Alkalilauge und etwas schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, giebt eine violette Lösung, welche beim anhaltenden Kochen hellroth wird, ohne einen Niederschlag abzusetzen.

Nachweis und Trennung. Collagen. Die Unlöslichkeit in kaltem, Löslichkeit in kochendem Wasser und Bildung der Leimgallert beim Erkalten, sind die wichtigsten Eigenschaften für Trennung und Nachweis des Collagen. Das Glutin wird hauptsächlich durch seine Unlöslichkeit in Alkohol, Leichtlöslichkeit in heissem Wasser oder in Essigsäure, Mangel der Fällung durch Ferrocyankalium in der essigsauren Lösung (siehe Albuminkörper) und Nicht-

fällbarkeit des Glutins durch basisch essigsaures Bleioxyd characterisirt. Sein Verhalten gegen Gerbsäure und andererseits gegen Quecksilberchlorid ist gleichfalls characteristisch.

Im Uebrigen siehe §. 44 und 45. Chondrin und Keratin.

§. 44.

Chondrogen und **Chondrin.** Zusammensetzung des Chondrin in 100 Gewichttheilen ist ungefähr C = 49,52 H = 7,10 O = 28,60 N = 14,40, S = 0,38 (nach Mulder's Analysen berechnet).

Eigenschaften. Das Chondrogen erscheint als ungeformte, höchstens feinpunktirte, elastische, brüchige, durchscheinende Masse, quillt wenig in Wasser auf, aber nur halb so stark in Essigsäure. Durch Kochen mit Wasser wird es nur langsam gelöst; das Chondrin, welches diese Lösung enthält, wird durch Essigsäure bei Abwesenheit von Alkali- oder alkalischen Erdsalzen gefällt; der so entstehende Niederschlag ist unlöslich in überschüssiger Essigsäure, wird aber beim Zusatz von etwas Alkalisalz gelöst. Ebenso wird das Chondrin durch sehr verdünnte Mineralsäuren gefällt, durch Ueberschuss der Säure aber leicht wieder gelöst. Durch Alaunlösung wird Chondrin gefällt und der Niederschlag durch überschüssigen Alaun wieder gelöst. Durch essigsaures Bleioxyd tritt Fällung ein, eben so durch salpetersaures Silberoxyd oder Chlorwasser; nur unvollständige Fällung bewirkt Quecksilberchlorid. Das Chondrin existirt in einer beim Erkalten gelatinirenden und einer nicht gelatinirenden Form, ebenso wie das Glutin. Die in der Kälte nicht gelatinirende Modification erhält man durch anhaltendes Kochen der ersteren Form oder der Knorpel mit Wasser. Diese Modification ist kalt filtrirbar und wandelt sich beim andauernden Kochen um, unter Abscheidung unlöslicher Flocken. Das Chondrin dreht die

Polarisationsebene des polarisirten Lichtes nach links etwa ebenso stark, als Glutin.

Nachweis. Das Chondrin unterscheidet sich durch sein Verhalten zu kochendem Wasser, zu Essigsäure und Alkalisalzen sehr deutlich von den Albuminstoffen, vom Schleime, Proteïntritoxyd und Glutin. Während Eiweissstoffe durch Essigsäure gelöst, durch zugesetzte Alkalisalze aber beim Erwärmen gefällt, Proteïntritoxyd und Mucin durch die Essigsäure gefällt und durch zugesetztes Salz nicht wieder gelöst werden, zeigt das Chondrin Fällung durch Essigsäure und Lösung des Niederschlages durch Alkalisalze. Da sowohl Chondrin als Glutin in einer nicht gelatinirenden Form existiren, ist durchaus noch nicht auf Abwesenheit beider zu schliessen, wenn man selbst bei hinlänglicher Concentration der zu untersuchenden Flüssigkeit kein Gelatiniren bemerkt. Der Nachweis des Chondrogens beruht auf der Darstellung des Chondrins aus demselben durch Kochen mit Wasser (siehe unten Gewebsanalyse). Vollständig getrocknetes Chondrin löst sich sehr schwer wieder in Wasser auf.

§. 45.

Keratin (Hornstoff, Epithelstoff). Zusammensetzung: C = 51 bis 52 pCt. H = 6,5 bis 7,0 pCt. N = 17,2 bis 17,7 pCt. S = bis 6 pCt. O = dem Uebrigen.*)

Eigenschaften. Der Stoff der Zellenwandungen, Haare, Horn, Nägel des elastischen Gewebes quillt wenig im kalten Wasser auf, ist jedoch ziemlich hygroskopisch.

---

*) Unter dem Namen Keratin können hier sehr verschiedene Stoffe noch einbegriffen sein, und die verschiedenen procentischen Werthe des Gehaltes an C, H, N und S, welche gefunden sind, deuten hierauf hin, doch ist eine Trennung dieser Substanzen noch nicht ausführbar.

Durch kochendes Wasser werden selbst bei 140° nur Spuren unter schwacher Entwickelung von Schwefelwasserstoff gelöst. In Essigsäure quillt Keratin etwas mehr auf, ohne die Structur wesentlich zu verändern, Lösung scheint nie stattzufinden. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es in der Kälte nicht gelöst. In Alkali oder kohlensaurem Alkali quillt Keratin stärker auf und löst sich endlich, obwohl schwierig. Bei dieser Lösung findet mindestens theilweise Zersetzung statt. In der Wärme zersetzt es sich mit concentrirten Säuren oder Alkalilaugen unter Bildung von Ammoniak, Leucin, Tyrosin, Kohlensäure.

Der Nachweis des Keratin ist einestheils ein histologischer und gehört insofern nicht hierher. Das Verhalten gegen heisses Wasser, Essigsäure, verdünnte Mineralsäuren unterscheidet das Keratin von Eiweiss-, Schleim- und Leim-Stoffen.

Die Trennung der Stoffe dieser Gruppe von andern Stoffen beruht auf der Löslichkeit des Chondrin und Glutin in Wasser über 100°, sowie in schwachen Mineralsäuren. Die 3 Stoffe dieser Gruppe trennt man von einander durch Lösen von Glutin und Chondrin durch anhaltendes Kochen mit Wasser und Fällen des Chondrins aus der Lösung durch Essigsäure.

§. 46.

Schleim-Stoffe.

Stoffe, welche den Eiweisskörpern sehr nahe stehen, jedoch durch einige Reactionen sich wesentlich von ihnen unterscheiden. Sie werden nämlich weder durch das Erhitzen ihrer Lösungen zum Kochen noch durch eine Säure und Ferrocyankalium gefällt.

1) **Mucin** (Schleimstoff). (Zusammensetzung unbekannt.) Eigenschaften. Das Mucin kann in saurer oder alkali-

scher Lösung existiren oder in sehr aufgequollenem Zustande in neutralen Lösungen enthalten sein. Beim Eintrocknen der aufgequollenen Form wird es weniger quellbar, löst sich aber in überschüssigen Säuren (ausser Essigsäure) oder Alkal en. Die Lösung (vielleicht nur sehr vollständige Quellung) wird beim Kochen nicht verändert. Durch Essigsäure wird gequollenes oder in Alkalien gelöstes Mucin gefällt, der Niederschlag entsteht auch bei Gegenwart von Alkalisalzen und wird durch deren Ueberschuss so wenig als durch überschüssige Essigsäure gelöst. Salpetersäure bewirkt, in sehr geringer Gabe zugefügt, flockige Fällung, diese löst sich im Ueberschuss jener Säure wieder auf. Die salzsaure Lösung wird durch Ferrocyankalium nicht gefällt. Durch Gerbsäure oder Quecksilberchlorid wird Mucin nicht gefällt, ebenso wenig durch neutrales essigsaures Bleioxyd, dagegen fällt basisch essigsaures Bleioxyd Mucin vollständig. Mucinlösung dreht die Polarisationsebene nach links.

Nachweis. Das Mucin unterscheidet sich von den Eiweisstoffen durch sein Verhalten gegen Essigsäure und Mineralsäuren sowie gegen Ferrocyankalium in der salzsauren Lösung. Von den Eiweissstoffen, dem Proteïntritoxyd, Par- und Met-albumin und den Peptonen durch sein Verhalten gegen Quecksilberchlorid oder Gerbsäure. Vom Proteïntritoxyd unterscheidet es sich speciell durch sein Verhalten gegen neutrales essigsaures Bleioxyd. Von Glutin und Chondrin ist es durch die Reactionen der Essigsäure im Vereine mit Alkalisalzen unterschieden, vom Keratin durch seine Löslichkeit in Säuren und Quellung in Wasser (es steht dem Keratin am nächsten) von dem Glutin und Chondrin durch die Unlöslichkeit in kochendem Wasser.

2) **Proteïntritoxyd** (Pyïn). Zusammensetzung nicht genau bekannt, dem Eiweiss jedoch nahe zu gleich. Das Proteïntritoxyd enthält ein wenig Sauerstoff mehr als

Eiweissstoffe. Durch Erhitzen seiner Lösungen zum Kochen wird es nicht gefällt, im Gegentheil löst kochendes Wasser getrocknetes Proteïntritoxyd auf. Salz- oder Salpetersäure bringen beim vorsichtigen Zusatz Trübungen hervor, welche sich im Ueberschusse der Säure leicht wieder lösen. Durch Essigsäure wird die Lösung des Proteïntritoxydes gefällt, der Niederschlag ist unlöslich im Ueberschusse dieser Säure auch bei Gegenwart von Alkalisalzen. Seine Lösungen werden noch gefällt:

Durch Quecksilberchlorid, Alaun, neutrales oder basisches essigsaures Bleioxyd, Alkohol. Die Niederschläge sind unlöslich im Ueberschusse der Fällungsmittel; der letztere Niederschlag, nämlich durch Alkohol, löst sich leicht wieder in Wasser.

Nachweis. Die Unterschiede zwischen den Eiweisskörpern und dem Proteïntritoxyd sind fast dieselben als zwischen jenen Stoffen und Mucin; die Fällung des Proteïntritoxyd durch neutrales essigsaures Bleioxyd oder Quecksilberchlorid unterscheidet es vom Mucin. Das Verhalten gegen Essigsäure und Mineralsäuren aber unterscheidet es von den übrigen Stoffen dieser Gruppe.

3) **Peptone** (Zusammensetzung unbekannt). Eigenschaften. Weder durch Säuren, noch durch Neutralisation der sauren Lösungen, noch durch Alkalien fällbare Stoffe von vielleicht sehr differenter Composition. Die sauren Lösungen werden durch Ferrocyankalium nur getrübt, nicht gefällt; durch Quecksilberchlorid werden sie aus den Lösungen gefällt, ebenso durch Alkohol.

Nachweis. Von den Eiweissstoffen und dem Paralbumin unterscheidet man die Peptone durch ihr Verhalten gegen Säuren und gegen Ferrocyankalium in den sauren Lösungen. Ein genügender Unterschied vom Metalbumin ist unbekannt.

4) **Metalbumin** (Zusammensetzung unbekannt). Eigenschaften. Die Lösung des Metalbumin gerinnt nicht beim Kochen, sondern trübt sich nur; durch Essigsäure wird sie in der Kälte nicht verändert, beim Kochen nur getrübt. Die mit Essigsäure versetzte Lösung wird durch Ferrocyankalium nicht gefällt. Die Lösung des Metalbumin wird durch Alkohol gefällt, der Niederschlag ist in Wasser wieder löslich. Durch Quecksilberchlorid werden die Lösungen gleichfalls gefällt.

Nachweis. Von Eiweissstoffen unterscheidet sich das Metalbumin durch sein Verhalten gegen Essigsäure und Ferrocyankalium.

Trennung der Schleimstoffe von einander und von den Albuminstoffen.

Die sämmtlichen Schleimstoffe von den Eiweissstoffen zu trennen, ist man noch nicht im Stande, besonders würde eine Trennung des Metalbumin von den Albuminstoffen, wenn sie zusammen vorkämen, kaum möglich sein. Die Peptone möchten sich nach der Fällung mit Alkohol durch Salzsäure von den Albuminstoffen trennen lassen. Proteïntritoxyd und Mucin können durch concentrirte Essigsäure im Ueberschusse gefällt und so getrennt werden. Das Proteïntritoxyd allein kann man durch Ansäuren der gemischten Lösung mit Essigsäure, Eindampfen zur Trockne und Extraction des Rückstandes mit heissem Wasser in Lösung getrennt von Albuminstoffen erhalten. Proteïntritoxyd und Mucin lassen sich durch Eintrocknen der Lösung und Extraction des Rückstandes mit heissem Wasser, Metalbumin und Paralbumin vielleicht durch Essigsäure im Ueberschusse von Mucin befreien und durch Essigsäure und Ferrocyankalium wieder von einander trennen. Diese Trennungen sind meist nicht quantitativ genau, dagegen ist die Trennung des Mucin und des

Proteïntritoxyd von den Albuminstoffen, durch Essigsäure das erstere, durch Extraction des festen Rückstandes mit heissem Wasser das zweite, hinlänglich bereits erprobt, um gute Garantie zu geben. Selten wird man mehr als 2 dieser Stoffe in einer Flüssigkeit finden; häufig finden sich Mucin und Proteïntritoxyd, ferner Mucin und Peptone zusammen in einer Flüssigkeit und dann auch oft mit Eiweissstoffen gemischt.

§. 47.

Eiweissartige Stoffe.

Zusammensetzung: C = 52,7 bis 54,5 pr. Ct.
H = 6,9 bis 7,3 „
N = 15,4 bis 16,5 „
O = 20,9 bis 23,5 „
S = 0,8 bis 1,6 „
P = 0,0 bis 0,4 „ *)

Eigenschaften. Die eiweissartigen Stoffe sind amorphe, stickstoffhaltige Körper, welche in ihrer procentischen Zusammensetzung einander sehr nahe stehen; ihre chemische Constitution ist noch nicht erkannt, ebenso sind ihre Aequivalente unbekannt, vielleicht entbehren sie derselben gänzlich. Die meisten von ihnen können in 2, einige selbst in 3 physikalisch verschiedenen Modificationen existiren, der löslichen, der coagulirten (einige noch in der spontan geronnenen) Form. Alle drehen die Polarisationsebene des polarisirten Lichtes (wie es scheint, in gleicher Stärke der Drehung) nach links.

Verhalten gegen Reagentien.

Die eiweissartigen Stoffe werden aus ihren Lösungen gefällt:

---

*) v. Gorup Besanez Anleitung z. zoochem. Anal. 2. Aufl. p. 51—63.

1) Durch starke Mineralsäuren im Ueberschusse derselben.

2) Durch Essigsäure oder Salzsäure und Lösung von Ferrocyankalium.

3) Durch Essigsäure und grössere Mengen eines Alkali- oder alkalischen Erd-Salzes.

4) Durch basisch essigsaures Bleioxyd.

5) Durch Quecksilberchlorid.

6) Durch Gerbsäure.

7) Durch Ueberschuss von Alkohol.

8) Durch Aether und pulverisirtes kohlensaures Kali.

Die coagulirten Modificationen der Eiweissstoffe werden gelöst:

1) Durch Essigsäure im grossen Ueberschusse.

2) Durch kaustische Alkalien, schwieriger durch kohlensaure Alkalien.

Diese Lösungen werden durch neutrale Alkalisalze z. B. schwefelsaures Natron, Chlornatrium gefällt, wenn diese Salze in grösserer Menge hinzugefügt werden. Auch in Alkohol sind coagulirte eiweissartige Stoffe bei hinlänglichem Alkaligehalte etwas löslich.

Zersetzungen. Concentrirte Schwefel- oder Salzsäure zersetzen Eiweissstoffe in der Kälte allmälig, schnell beim Erhitzen, ebenso Chlor, Jod, Brom.

Kochen mit Salpetersäure oder Behandeln mit Untersalpetersäure bringt gelbe Xanthoproteïnsäure hervor, welche sich mit Alkalien orangeroth färbt.

Kochen mit Salpetersäure und Salzsäure entwickelt Chlorazol, und im Rückstande sind unter anderen Fumarsäure und Oxalsäure.

Kaustische Alkalien zersetzen die Eiweissstoffe je nach der Temperatur schnell oder allmälig unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäure, Leucin, Tyrosin, Oxalsäure. Am

schnellsten geschieht diese Zersetzung beim Zusammenschmelzen von Eiweissstoffen mit trockenen kaustischen Alkalien.

Kochen mit unterchlorigsaurem Natron zersetzt Eiweissstoffe unter Bildung von Leucin, Oxalsäure, Kohlensäure u. s. w. Durch Erhitzen mit Chromsäure oder mit Schwefelsäure und Braunstein erhält man Säuren der I. Gruppe $C^n H^n O^4$ und deren Aldehyde, Nitrile, Bittermandelöl, Kohlensäure u. s. w. und je nach der relativen Menge des oxydirenden Stoffes Zersetzungsprodukte, die dem Anfange jener Gruppe angehören (von niedrigem Aequivalente), oder dem Ende (von höherem Aequivalente).

Nachweis der Eiweissstoffe in Flüssigkeiten.

1) Man erhitzt eine kleine Portion der Flüssigkeit vorsichtig im Probirglase zum Kochen und neutralisirt, falls die Flüssigkeit nicht sauer reagirt, durch Hinzuspritzen eines oder einiger Tropfen verdünnter Essigsäure mittelst eines Glasstabes.

2) Man erhitzt eine zweite Portion auf gleiche Weise zum Kochen und fügt dann einige Tropfen Salpetersäure bis zur scharf sauren Reaction hinzu.

3) Man versetzt eine dritte Portion der Flüssigkeit mit Essigsäure bis zur scharf sauren Reaction, kocht und fügt dann schwefelsaures Natron in concentrirter Lösung in grösserer Menge hinzu (nöthigenfalls bis zum doppelten Volumen der Flüssigkeit).

Entstehen bei diesen drei Reactionen Niederschläge, die gleich oder nach einigen Minuten flockig werden, so sind in der untersuchten Flüssigkeit Eiweissstoffe mit Sicherheit nachgewiesen. Entstehn nur Trübungen, kein Niederschlag, so befinden sich nur Spuren davon in der Flüssigkeit und bleibt die Flüssigkeit klar und durchsichtig, so ist sie frei von Eiweissstoffen. Entsteht beim Kochen der Flüssigkeit

eine Trübung oder ein Niederschlag, welche beim Zusatz von ein Paar Tropfen Salpetersäure wieder verschwinden, so rühren dieselben von niederfallenden phosphorsauren alkalischen Erden her, welche von in der Flüssigkeit absorbirt enthaltener Kohlensäure in Lösung erhalten und beim Austreiben der Kohlensäure durch Kochen ausgefällt waren. Ist die Flüssigkeit stark alkalisch, so entsteht beim Kochen nur Trübung und erst durch Zusatz der Säure tritt Fällung der Eiweissstoffe in Flocken ein.

Der in der Probe 1. erhaltene Niederschlag ist im Ueberschusse von Essigsäure löslich und wird durch schwefelsaures Natron wieder gefällt.

Ist viel Eiweiss in der Flüssigkeit, so gesteht die ganze Flüssigkeit beim Kochen, das Coagulum wird an den Stellen, wo durch die Flamme das Gefäss stark erhitzt wird, braun gefärbt und zersetzt, wenn man nicht vorsichtig erwärmt.

Die Farbe der Niederschläge, welche man durch die obigen Reactionen erhält, richtet sich nach dem Vorhandensein von Farbstoffen in der untersuchten Flüssigkeit, indem dieselben beim Ausfällen der Eiweisstoffe wenigstens theilweise mitgefällt werden.

Bei der Probe 2. wird das Coagulum durch Zusatz von viel Salpetersäure leicht gelb durch Bildung von etwas Xanthoproteïnsäure.

Trennung der Eiweissstoffe von andern Körpern in Flüssigkeiten.

Ist die Flüssigkeit nicht völlig klar durchsichtig, so ist sie zunächst zu filtriren. Lässt sich auch durch Filtration keine völlige Klarkeit erreichen, so ist bei nachzuweisender Gegenwart von Schleim dieser durch überschüssig zugesetzte Essigsäure (am besten Acetum concentratum) zu fällen und dann sind im Filtrate mit schwefelsaurem Natron

die Eiweisskörper zu fällen oder das Filtrat zur Trockne im Wasserbade abzudampfen und die nicht den Eiweissstoffen zugehörigen Körper mit heissem Alkohol und dann mit Wasser aus dem gepulverten Rückstande auszuziehen und durch Filtration von den coagulirten Eiweissstoffen zu trennen.

Entfernung der Eiweissstoffe aus Flüssigkeiten.

Um eine Flüssigkeit von Eiweissstoffen zu befreien, kann man je nach den Verhältnissen folgende Wege wählen:

1) Fällen der Eiweissstoffe durch basisch essigsaures Bleioxyd.

2) Ansäuren der Flüssigkeit mit Essigsäure, Eindampfen zur Trockne und Extrahiren mit heissem Alkohol und nachher mit Wasser.

3) Fällen der Eiweissstoffe in der Kälte mit Aether und pulverigem kohlensauren Kali, indem man die Flüssigkeit mit diesen Agentien zusammenschüttelt.

4) Kochen der Flüssigkeit und Filtriren (giebt keine vollständige Fällung). Durch Zusatz von Essigsäure und krystallisirten und pulverisirten schwefelsauren Natron oder Gypspulver wird bessere Gerinnung und Ausfällung erreicht.

§. 48.

Die einzelnen eiweissartigen Stoffe.

Die Verschiedenheiten der einzelnen eiweissartigen Körper sind grösstentheils nur graduelle und sind diese Stoffe durch Erhitzen oder Mineralsäuren, Aetzalkalien oder viel Alkohol einmal in die coagulirte Form übergeführt, so lässt sich nicht mehr mit Sicherheit entscheiden, aus welchem eiweissartigen Stoffe dieser coagulirte Körper erhalten sei. Von den nicht coagulirten Stoffen lassen sich folgende noch am sichersten von einander unterscheiden: Albumin, Fibrin, Syntonin, Globulin, Casein; die Alkali-

albuminate und das Acidalbumin gehören zu den coagulirten Eiweissstoffen.

1) **Albumin**, Eiweiss. Eigenschaften. Das Albumin gerinnt nicht spontan beim Stehn seiner Lösung; erst mit dem Beginn der Fäulniss tritt Trübung und Niederschlag ein. Beim Erhitzen der Lösung tritt Coagulation bei 72° ein*) Es gerinnt nicht durch Einbringen von Lab in seine Lösung, ebensowenig tritt Gerinnung durch Ansäuren seiner Lösnng mit Essigsäure ein. Durch schwefelsaures Kupferoxyd wird das Albumin aus seinen Lösungen gefällt und durch einen Ueberschuss dieses Salzes wieder gelöst. Durch Einleiten von Kohlensäure in Albuminlösungen tritt keine Fällung ein.

Nachweis. Wenn es nicht genügt, in der Flüssigkeit das Vorhandensein eines Eiweissstoffes im Allgemeinen darzuthun, sondern auch der nähere Nachweis geliefert werden soll, ob dieser Stoff Albumin sei, so wird der Mangel spontaner Gerinnung, Coagulation bei 72° (auch die Gegenwart grosser Mengen von Alkalisalz verändert den Punkt, bei dem Gerinnung eintritt, nicht im Mindesten) und das Verhalten zu Kohlensäure hauptsächlich wichtig zur Bestimmung sein.

2) **Fibrin**, Faserstoff. Eigenschaften. Das Fibrin gerinnt spontan beim Stehn seiner natürlichen Lösungen, nnd zwar binnen kurzer Zeit, wenn es nicht allein mit den Herz- und Gefässwandungen, sondern mit andern Stoffen in Berührung steht (Glaswände, Metall u. s. w.) Diese Gerinnung wird durch Zusatz von salpetersaurem Alkali oder alkalischen Erdsalzen zur natürlichen Lösung verhindert,

---

*) Die Bestimmung der Temperatur, bei welcher Coagulation eintritt, geschieht am einfachsten nnd genausten mit dem Apparat Fig. 3., Seite 43., der auch zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette dient,

durch heftige Bewegung und Schlagen der Flüssigkeit beschleunigt. Die Gerinnung nimmt zuerst das Volumen der Flüssigkeil ein, und contrahirt sich allmälig zu kleineren und dichteren Gerinnseln. Durch Erhitzen auf 70° bis 80° tritt Coagulation des Gerinnsels ein. Das spontan geronnene Fibrin löst sich in Essigsäure langsam, ist unlöslich in Wasser, welches 1 bis 2 pr. Mille Chlorwasserstoffsäure enthält.

Der Nachweis des Fibrin knüpft sich an den Nachweis spontaner Gerinnung und das Verhalten des Gerinnsels gegen Essigsäure, sehr verdünnte Salzsänre und beim Erhitzen bis 70° bis 80°.

Allerdings mag das Fibrin im Wesentlichen mit dem eigentlichen Albumin identisch sein, jedenfalls zeigt aber das Albumin das Blutserum u. s. w. andere Eigenschaften und muss vorläufig noch getrennt werden, wenn auch der Unterschied vielleicht nur im Alkaligehalte liegt.

3) **Syntonin,** Muskelfaserstoff. Eigenschaften. Das Syntonin gerinnt beim Stehn spontan, das Gerinnsel contrahirt sich wenig, ist löslich in Essigsäure, sowie in einem Wasser, welches 0,1 bis 0,2 pr. Ct. Salzsäure enthält. Die Coagulation durch Erhitzen tritt bereits bei 52° ein.

Nachweis. Die spontane Gerinnung unterscheidet diesen Stoff von allen andern Eiweissstoffen mit Ausnahme des Fibrin. Das Verhalten des Syntoningerinnsels gegen sehr verdünnte Salzsäure, sowie die bereits bei 52° eintretende Coagulation unterscheiden es vom gewöhnlichen Faserstoff. Durch sein Verhalten gegen Essigsäure unterscheidet es sich, sowie der Faserstoff, vom Schleime, mit welchem beide hier und da noch verwechselt werden könnten.

4) **Globulin.** Eigenschaften. Das Globulin gerinnt nicht spontan, wird beim Erhitzen bei 90° coagulirt, nach dem Durchleiten von Kohlensäure oder nach Zusatz von

etwas Essigsäure aber bereits bei 60°. Die Lösung wird beim Durchleiten von Kohlensäure stark getrübt. Durch schwefelsaures Kupferoxyd wird die Lösung getrübt, die Trübung verschwindet nicht, wenn mehr schwefelsaures Kupferoxyd hinzugefügt wird. Durch Lab wird keine Coagulation des Globulin bewirkt. Die mit sehr wenig verdünnter Essigsäure versetzte Lösung wird beim Neutralisiren mit Ammoniak gefällt, ebenso die mit Ammoniak versetzte Globulinlösung beim Neutralisiren mit Essigsäure.

Der Nachweis des Globulin ist schwer. Die hauptsächlichsten Charactere, welche zu prüfen sind, würden der Eintritt der Coagulation bei 90°, das Verhalten gegen Kohlensäure und gegen Lab sein. Am schwierigsten ist es von Albumin zu unterscheiden, das Verhalten gegen Kohlensäure und die Fällung durch Neutralisation der schwach sauer oder alkalisch gemachten Lösung können hierzu noch Anhaltspunkte geben.

5) **Caseïn**, Käsestoff. Eigenschaften. Durch Versetzen einer Caseïnlösung mit etwas Lab und Hinstellen des Gemisches bei einer Temperatur von 30° bis 40° tritt völlige Gerinnung des Caseïn ein. Durch Lösungen von Chlorcalcium oder schwefelsaurer Magnesia wird Caseïn in Flocken gefällt, besonders schnell und vollständig beim Erwärmen. Caseïn gerinnt nicht beim Kochen seiner Lösungen, wird aber die Lösung, im Glasrohr eingeschmolzen, auf 130° erhitzt, so tritt feste Coagulation ein, bei 125° dagegen noch nicht. Das getrocknete Caseïn ist in heissem Alkohol etwas löslich. Durch Essigsäure wird Caseïn gefällt, im Ueberschusse derselben schwer wieder gelöst.

Der Nachweis stützt sich hauptsächlich auf das Verhalten beim Kochen der Lösung, ferner auf die Fällung des Caseïn, welche eintritt, wenn seine Lösung bei 30° bis 40° mit einem gewaschenen Stück der Schleimhaut des Labmagen 2 bis höchstens 4 Stunden digerirt wird. Die Fäll-

barkeit des Caseïn durch Chlorcalcium oder schwefelsaure Magnesia dienen zur Bestätigung ohne an sich beweisende Reactionen zu sein, da auch Alkalialbuminat durch sie gefällt wird.

6) **Coagulirte Albuminstoffe.** Eigenschaften. Die coagulirten eiweissartigen Stoffe lösen sich leicht in Aetzalkalilaugen, schwerer in Ammoniak, als in Kali- oder Natronlauge und kommen im thierischen Organismus zum Theil in diesen Lösungen vor (Alkalialbuminat). Sie lösen sich in überschüssiger Essigsäure oder sehr verdünnten Mineralsäuren bei Abwesenheit bedeutenderer Mengen von Alkalisalzen oder von Salzen der alkalischen Erden. Die Lösungen in Alkalien oder in Säuren werden gefällt durch genaue Neutralisation der Lösung. Durch Kochen der essigsauren oder Natron- oder Kali-Lösung tritt keine Fällung ein, nur Ammoniakalbuminat-Lösung trübt sich beim Kochen stark unter Entweichen von Ammoniak.

Nachweis. Die coagulirten Eiweissstoffe können einerseits als Alkalialbuminat in Lösung zur Untersuchung kommen, andererseits als Coagula. Das Alkalialbuminat wird beim Kochen der Flüssigkeit nicht gefällt (nur Ammoniakalbuminat theilweise — Geruch nach Ammoniak), dagegen wird es gefällt:

1) Durch genaue Neutralisation der Lösung.

2) Durch Zusatz von Chlorcalcium oder schwefelsaurer Magnesia oder andere neutrale Salze der Alkalien oder alkalischen Erden, als Chlornatrium, schwefelsaures Natron, essigsaures Natron. Es wird nicht gefällt bei Digestion seiner Lösung mit Lab. Die festen coagulirten Eiweissstoffe sind durch ihr Verhalten gegen Essigsäure zu erkennen, im Uebrigen siehe oben §. 47. die gemeinsamen Reaktionen der Eiweissstoffe.

Paralbumin. Eigenschaften. Die Lösung des Paralbumin trübt sich beim Kochen, ohne ein Coagulum zu

geben, durch Essigsäure tritt in der Kälte keine Fällung ein, wohl aber beim Erhitzen in Flocken. Die kalt mit Essigsäure versetzte Lösung wird durch Ferrocyankalium gefällt. Durch Alkohol wird Paralbumin aus der wässrigen Lösung gefällt, der Niederschlag ist in Wasser wieder allmälig löslich.

Nachweis. Das Paralbumin unterscheidet sich von den übrigen Eiweissstoffen durch sein Verhalten beim Kochen der Lösung, gegen Essigsäure in der Kälte und die Löslichkeit des durch viel Alkohol bewirkten Niederschlages in Wasser.

Haematoglobulin. Blutroth. Diese Verbindung des Haematin mit Globulin, die in den rothen Blutzellen enthalten sein soll, ist noch nicht isolirt, ihre Eigenschaften sowie ihre Existenz ist daher noch zu sehr zweifelhaft, als dass sich hier etwas darüber sagen liesse. Wenn sie existirt, so kommt ihr wohl allein die Fähigkeit zu, Sauerstoff zu condensiren und dadurch hellroth zu werden, während die eigentliche Farbe des Körpers ein sehr dunkeles Rothbraun sein würde und in dünnen Schichten gelbgrün, ganz so wie die der alkalischen Haematinlösungen.

Haematokrystallin. Dieser Körper soll im Blute aller Wirbelthiere enthalten sein und die Fähigkeit besitzen, in schön ausgebildeten Krystallen sich abzuscheiden. Da aber die im Blute verschiedener Thiere enthaltenen Krystalle den verschiedensten Krystallsystemen angehören, man also sehr viele verschiedene Haematokrystalline annehmen müsste, z. B. ein anderes im Meerschweinchenblute, als im Eichhörnchenblute u. s. w., da ferner die Krystalle einmal zerstört oder gelöst nicht aus derselben Substanz wieder erhalten werden, ausserdem der complexe Bau und die Eigenschaften der Eiweissstoffe sehr gegen die Annahme der Krystallisationsfähigkeit sprechen, so mag es gestattet sein, der weiteren Forschung die Begründung der Existenz dieses Stoffes noch zu überlassen.

Zweite Abtheilung.

Methoden der Untersuchung thierischer Flüssigkeiten, Gewebe und Concretionen.

I. Methoden der Messungen.

§. 49.

A. Volumenbestimmung.

Die Messungen der Volumina von Flüssigkeiten werden in Röhren, Buretten oder Cylindern, die mit aufgeätzter Theilung versehen sind, oder in Kolben oder Pipetten, welche am Halse eine eingeätzte Marke haben, ausgeführt. Die Messung mittelst der Kolben und Pipetten ist die genauste, aber dieselben sind nur zur Messung je eines bestimmten Volumens brauchbar (Lîtrekolben, 20 Ccm. fassende Pipette u. s. w.). Zur Ausführung einer genauen Messung des Volumen einer Flüssigkeit ist genaue Markirung vom Stande des Niveau dieser Flüssigkeit erforderlich; man benutzt hierzu die untere Grenze des dicken (durch die Verhältnisse der Reflexion und Berechnung bei durchfallendem Lichte dunkel erscheinenden) Ringes, welcher sich an der Peripherie des Niveau durch Emporsteigen der Flüssigkeit an den Gefässwandungen bildet. Man liest den Stand des Niveau bei vollkommen verticaler Stellung (oder Hängen) des Gefässes und bei durchfallendem Lichte ab, indem man das Auge möglichst genau in dem Horizonte des Flüssigkeitsniveau zu halten sucht.

Genaue volummetrische Bestimmungen erfordern auch Beobachtung der Temperatur der Flüssigkeit, da dieselbe Masse Flüssigkeit je nach den verschiedenen Temperaturen, bei denen man sie untersucht, verschiedenes Volumen zeigt. Man darf nun bei den hier in Betracht kommenden Flüssigkeiten annehmen, dass sie annähernd sich je nach der Temperatur ebenso ausdehnen, als destillirtes Wasser. In Tafel I. giebt die Columne A. die Werthe, mit denen man ein gefundenes Volumen zu dividiren hat, um das Volumen zu bestimmen, welches dieselbe Masse Flüssigkeit bei 0° haben würde: z. B. 1000 Ccm. Flüssigkeit bei 20° gemessen sind bei 0° $= \frac{1000}{1,00157}$ Ccm. also = 998,43 Ccm.

Zur Abmessung von Flüssigkeiten mittelst der Quetschhahnburetten füllt man dieselben erst mit der Flüssigkeit bis über den obersten, mit 0 bezeichneten Strich der Theilung und lässt dann durch plötzliches Oeffnen des Quetschhahns die Luft aus Caoutchoucschlauch und Spitze austreiben, lässt dann bis zum 0-Strich vorsichtig ablaufen und beginnt nun die Abmessung eines gesuchten Volumen durch Ablaufenlassen desselben in ein Gefäss.

Ueber die Anfertigung, Calibrirung dieser Messröhren, Cylinder u. s. w. sowie das Nähere über das Operiren mit denselben siehe Mohr, Lehrbuch der Titrirmethode. Braunschw. 1855.

§. 50.

B, Wägung und Hülfsoperationen.

Möglichst geringe Belastung, Vermeidung von Stössen, Staub, oxydirenden Gasen und Wasserdampf, vorsichtige Lösung und Schliessung der Arretirung beim Wägen sind die wesentlichsten Vorsichtsmaassregeln, durch welche der Wage ihre Empfindlichkeit erhalten wird. Die Wage ist stets arretirt zu halten, ausser in der einzelnen Probe beim Wägen selbst. Während des Auflegens der zu wägenden

Gegenstände und Gewichte darf die Arretirung nicht gelöst sein.

Feine chemische Waagen befinden sich stets in einem Glaskasten und die vordere Thür desselben darf während des Wägens nicht geöffnet werden, die seitlichen Thüren nur bei arretirter Waage.

Die Gefässe, in welchen Substanzen gewägt werden, sollen möglichst leicht sein und die Grösse der Totalbelastung der Waage darf sich möglichst wenig der grössten erlaubten Belastung nähern; ist dies letztere unvermeidlich, so ist die Arretirung besonders behutsam und nur auf sehr kurze Zeit zu lösen.

Die Gefässe sind vor dem Wägen sorgfältig zu trocknen, dürfen aber erst nach vollständiger Abkühlung gewägt werden. Heisse Körper erscheinen wegen der aufsteigenden Luftströmungen leichter, als sie sind. Flüchtige Stoffe (wässrige Flüssigkeiten) oder hygroskopische Substanzen, z. B. Filtrirpapier, trockne Rückstände thierischer Gewebe oder Flüssigkeiten dürfen nach dem Trocknen bei 100° bis 120° nur verschlossen gewägt werden. Man trocknet diese Stoffe, als z. B. Filter, feste Rückstände von Flüssigkeiten und dergl., im Luftbade; diejenigen, welche wie das Filtrirpapier, Albumin, Fette eine Temperatur von 120° ohne Zersetzung ertragen, bei dieser Temperatur, Körper, welche bei dieser Temperatur bereits Zersetzung erleiden könnten, z. B. Harnstoff, bei 100° bis 110°. Das Luftbad darf nur durch eine kleine Flamme geheitzt werden. Filtra werden im Luftbade bei geringem Luftstrome (der Kork oben ein wenig gelüftet) ¼ bis ½ Stunde erhitzt. Die getrockneten Substanzen bringt man dann in einen Schwefelsäure- oder Chlorcalcium-Trockenapparat, lässt hier erkalten, bedeckt das Gefäss, welches die hygroskopische Substanz enthält, schnell mit einer dünnen Glasplatte oder Uhrschale und wägt nun. Filtra wägt man in einem tarirten kleinen Bechergläschen,

welches durch eine kleine Uhrschale geschlossen ist, oder zwischen 2 Uhrschalen, welche durch eine metallene Klammer geschlossen erhalten werden. Das Gefäss, welches die hygroskopische Substanz enthält, ist sofort zu schliessen, wenn es aus dem Luftbade oder dem Trockenapparate genommen wird.

Körper, welche Abdampfen und Trocknen in hohen Temperaturen nicht ohne Zersetzung ertragen, werden bei möglichster Verminderung des Luftdruckes über Schwefelsäure oder Chlorcalcium auf dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet. Das Trocknen erfordert hier auch bei grosser Oberfläche meist mehrere Tage, selbst Wochen. Eiweissstoffe trocknen auf diese Weise nie vollständig. Beim Evacuiren vermeidet man den Kochpunkt von Flüssigkeiten zu erreichen, die man verdunsten will, da beim Kochen durch Stossen und Spritzen leicht Verluste entstehn.

Bei sehr hygroskopischen Substanzen ist das Trocknen und Wägen, Wiedertrocknen und Wägen so lange fortzusetzen, bis die Wägungen vollkommen übereinstimmende Resultate geben, also keine Gewichtsabnahme beim Trocknen mehr stattfindet.

Grössere Lasten wägt man am genausten auf guten Decimalwaagen. Hierzu empfehlen sich besonders die Schönemann'schen Patentwaagen. Will man mit denselben möglichst genau wägen, so ist bei grossen Lasten das Gewicht erst auf der Schale zu tariren und dann nach Entfernung der zu wägenden Substanz durch an ihre Stelle gesetzte Gewichte zu ermitteln, wie gross ihr Gewicht ist.

§. 51.

Bestimmung des specifischen Gewichtes von tropfbaren Flüssigkeiten.

A. Durch Aräometer und Urinprober.

Ein fester Körper in eine Flüssigkeit gebracht, sinkt soweit in derselben ein, bis das Gewicht des durch ihn verdrängten Flüssigkeitsvolumen gleich seinem Gewichte ist, so giebt nun auch die Tiefe des Einsinkens des Aräometer an, wie viel Flüssigkeit verdrängt werden muss, um dem constant bleibenden Gewichte des Aräometeter die Wage zu halten.

Man bestimmt den Grad des Einsinkens nach der Scala, welche die Spindel des Aräometer trägt, indem man das Instrument in eine Flüssigkeit, welche mindestens so tief als das Aräometer hoch und etwas breiter als der Durchmesser vom Körper des Aräometer ist, vorsichtig einsinken und darin schwimmen lässt. Die Scala der Aräometer giebt direct das specifische Gewicht der Flüssigkeit an, wenn man untersucht, bei welchem Theilstrich der Scala das Niveau der Flüssigkeit die Spindel des Aräometer schneidet. Da durch Adhäsion die Flüssigkeit an der Spindel sich etwas in die Höhe zieht, so ist ein dadurch leicht entstehender Irrthum möglichst zu vermeiden, indem man etwas schräg von oben und bei durchsichtigen Flüssigkeiten auch durch die Flüssigkeit schräg von unten her visirt, um diejenige Linie am Instrumente zu finden, welche in das Niveau der Flüssigkeit fällt.

Ist das Aräometer fettig an der Oberfläche, so hängen sich Luftblasen an den eingetauchten Theil und heben es, oder Wassertropfen an den das Niveau überragenden Theil und drücken es hinab. Beide Fehler sind zu vermeiden; das Instrument darf ferner bei der Beobachtung die Wandung des Gefässes nicht berühren.

Die für die Untersuchung des Harn gebräuchlichen Aräometer, Urometer oder Urinprober genannt, erlauben wegen des geringen Durchmessers ihrer Spindel genauere Bestimmung des specifischen Gewichtes, als die gewöhnlichen Aräometer. Man kann an ihnen die 3. Decimalstelle des specifiischen Gewichtes noch direct ablesen.

Um das specifische Gewicht bei 0° zu kennen, ist eine ähnliche Correction vorzunehmen, als bei der Bestimmung des Volumen (§. 49). In Tafel I. Columne B. sind für jede Temperatur die Zahlen gegeben, mit denen das gefundene specifische Gewicht zu dividiren ist, um das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei 0° zu erhalten (vorausgesetzt, dass die untersuchte Flüssigkeit durch die Wärme ebenso ausgedehnt wird, als destillirtes Wasser).

B. Im Piknometer oder Tausendgranfläschchen

bestimmt man das Gewicht eines bestimmten Volumen Flüssigkeit und berechnet hieraus durch Vergleichung mit demselben Volumen Wasser das specifische Gewicht derselben. Diese Methode ist die genauste, besonders wenn man die Untersuchung mit dem von Geissler construirten Fläschchen, welches mit einem Thermometer versehen ist, vornimmt.

Zur Ausführung dieser Untersuchung ist zuerst das Gewicht des trocknen, leeren Piknometer zu ermitteln, dann ist dasselbe mit ausgekochtem destillirten Wasser zu füllen, alle Luftblasen zu entfernen, das Thermometer einzusetzen, die Oberfläche des Fläschchen schnell und vollkommen zu trocknen, ohne es hierbei mit der Hand zu erwärmen, endlich die Kappe auf das Capillarröhrchen aufzusetzen und zugleich die Temperatur am Thermometer abzulesen, ein etwa herabgelaufener Tropfen abzutrocknen und dann zu wägen.

Auf dieselbe Weise ist dann das Fläschchen nach dem Trocknen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit zu füllen, Temperatur und Gewicht zu bestimmen. Hat man die Füllung mit Wasser nnd diejenige mit der Flüssigkeit bei derselben Temperatur vorgenommen, so ist das Gewicht der Flüssigkeit, dividirt durch das Gewicht des gleichen Volumen Wasser, gleich dem gesuchten specifischen Gewichte der Flüssigkeit. Meist werden jedoch die Füllungen bei verschiedenen Temperaturen erfolgen und da man die Bestimmung des Gewichtes vom Wasser ein für allemal vornehmen kann, so ist es am Gerathensten, aus dieser Untersuchung das Gewicht des Wassers zu berechnen, welches das Piknometer bei 0° füllt und dann auch das Gewicht der untersuchten Flüssigkeiten auf 0° zu reduciren. Diese Reduction geschieht ganz ebenso, wie es bei der Untersuchung mittelst des Aräometer beschrieben ist. Das Gewicht der Flüssigkeit bei 0°, dividirt durch das Gewicht des Wassers bei 0°, giebt dann das specifische Gewicht jener Flüssigkeit.

Natürlicherweise können mit dem Piknometer auch die specifischen Gewichte solcher Flüssigkeiten, welche suspendirte Theilchen (Harn mit Sediment, Milch, Blut u. s. w.) enthalten, untersucht werden.

Untersuchung der Aschen.

§. 52.

Anfertigung der Aschen.

Die zu veraschende organische Substanz bringt man in einen dünnen Porcellantiegel, welcher mindestens das 6fache

Volumen der zu veraschenden Substanz fassen kann, bedeckt mit einem Porcellandeckel und erhitzt dann allmälig. Tritt heftiges Zerknistern und Zerspringen der Substanz ein, so erhitzt man gelinde so lange, bis dies beendet ist, dann erst entfernt man den Deckel, und erhitzt den Tiegel stärker. Es entwickeln sich zunächst neben Wasserdampf meist ölige Destillationsproducte und Ammoniak. Tritt ein heftiges Aufschäumen ein, so drückt man mit einem Glasstabe die erhobene Masse vorsichtig auf den Boden des Tiegels hinab, erhitzt bis zum beginnenden Rothglühn und erhält bei dieser Temperatur so lange, bis die gebildete Kohle kein Schäumen mehr zeigt, sondern hart und regungslos geworden ist, auch keine Dämpfe und Nebel sich aus dem Tiegel erheben, dann lässt man erkalten. Blieb ein wenig von der Substanz am Glasstabe haften, so erhitzt man dies am Glasstabe zum schwachen Glühen direct in der Flamme. Die erkaltete Kohle wird nun mit Wasser übergossen, mit dem Glasstabe unter Wasser möglichst zerkleinert, zum Kochen erhitzt und durch ein Filter von schwedischem Filtrirpapier filtrirt, mit Wasser die Kohle noch ausgewaschen. Tiegel, Filter und Kohle werden jetzt im Luftbade getrocknet, die trocknen Substanzen dann im Tiegel bis zum Weissglühn erhitzt und diese Erhitzung bei offenem Tiegel so lange erhalten, bis die Kohle völlig oder bis auf ganz geringe Spuren verschwunden ist. Auf diese Weise erhält man erst ein Wasserextract aus der Kohle und dann die von Wasser nicht gelösten Aschenbestandtheile für sich und die in Wasser löslichen Bestandtheile der Asche werden hierbei vor einer heftigen Erhitzung, bei der sie entweder flüchtig (z. B. Chlornatrium) oder sehr veränderlich sind (Phosphorsaure, Schwefelsaure, kohlensaure Salze) bewahrt.

Durch Beimischung von Platinschwamm zur organischen Substanz oder Uebergiessen mit Salpetersäure wird die Ver-

aschung meist sehr beschleunigt, durch diese Anwendung der Salpetersäure wird aber Verlust am Chlorwasserstoff veranlasst. Wenn man in der Asche nur auf gewisse einzelne Stoffe (z. B. PO^5, Fe^2O^3, Pb, Cu) untersuchen will, so kann man durch Hinzufügen von salpetersaurem Kali oder andern salpetersauren Salzen die Veraschung sehr beschleunigen.

Wenn bei Ausführung der Veraschung nach der oben geschilderten Methode ein gelb oder braun gefärbter Wasserextract aus der Kohle erhalten wird, so ist dies ein Zeichen, dass nicht alle Theile der Kohle von empyreumatischen Stoffen durch hinlängliche Erhitzung frei geworden sind.

Vermuthet man endlich (wie es z. B. im Magensafte der Fall ist) Chlorcalcium und Chlormagnesium als Bestandtheile der zu untersuchenden Substanz, so würde man nach obiger Methode Verlust an Chlorwasserstoff haben, da jene beiden Salze schon bei. geringer Erhitzung Chlorwasserstoff entwickeln und sich theilweise in kohlensaure Salze verwandeln würden. Um diesen Chlorwasserstoff fester zu binden, fügt man einer solchen Substanz vor der Veraschung eine hinreichende Menge trocknes kohlensaures Natron hinzu, bildet somit Chlornatrium und kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia und es findet nun bei Anwendung obiger Methode kein Verlust mehr statt.

Die quantitative Bestimmung des Gewichtes der Aschenbestandtheile erfordert gleichfalls, dass man den oben beschriebenen Weg zur Veraschung einschlägt. Die zu untersuchende Substanz, deren Gewicht oder Volumen bestimmt ist, wird verkohlt, die von Empyreuma freie Kohle mit heissem Wasser extrahirt, nachdem man die erkaltete Kohle gewägt hat. Man filtrirt den heissen Extract durch ein kleines, getrocknet gewägtes Filter von schwedischem Filtrirpapier, wäscht sorgfältig aus, trocknet dann Tiegel

Filter und Kohle im Luftbade, lässt über Schwefelsäure erkalten (siehe §. 50) und wägt alles zusammen.

Der Gewichtsverlust, den die Kohle durch Extraction mit Wasser erfahren hat, ist gleich den in Wasser löslichen Salzen. Das filtrirte Wasserextract im Wasserbade zur Trockne verdunstet, und in einem Tiegel bis zum beginnenden Glühen erhitzt, erkaltet gewägt, giebt die Controle für jene Bestimmung. Die vom Wasser nicht gelösten Theile der Kohle werden mit dem Filter zusammen im Tiegel vollständig verascht, erkalten lassen, gewägt. Das Gewicht dieses Aschenrückstandes und des Wasserextractrückstandes geben zusammen die Quantität der erhaltenen Asche, es ist nur noch hiervon das Gewicht der Asche des Filters abzuziehn, zu dessen Ermittelung eine grössere trockne gewogene Quantität dieses Filtrirpapiers (etwa 5 grm.) verbrannt und im Tiegel bis zur weissen Asche geglüht, erkalten lassen, gewägt und hieraus der Procentgehalt des Papiers an Asche berechnet wird.

§. 53.

Qualitative Analyse der Aschen.

I. Untersuchung der in Wasser löslichen Bestandtheile.

Das Wasserextract oder sein in Wasser wieder gelöster Rückstand wird zunächst auf seine Reaction gegen blaues und rothes Lakmuspapier geprüft; ist sie alkalisch, so sind kohlensaure Alkalien in der Lösung; eine kleine Probe giebt dann Aufbrausen mit Mineralsäuren und Trübung beim Versetzen mit klarem Kalkwasser.

Steht hinreichendes Material zu Gebote, so untersucht man auf jeden Bestandtheil in einer besondern Probe:

1) Eine kleine Probe versetzt man im Probirgläschen mit Chlorbaryum. Ein feinpulveriger in Salzsäure und

viel Wasser unlöslicher Niederschlag zeigt Schwefelsäure an.

2) Eine zweite Probe wird mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Ein in Salpetersäure unlöslicher, in Ammoniak löslicher Niederschlag ist Chlorsilber — Nachweis des Chlorwasserstoff.

3) Eine dritte Probe versetzt man mit etwas Salzsäure, erhitzt zum Kochen, fügt dann Chlorammoniumlösung, Aetzammoniak im Ueberschuss und etwas Chlorcalcium oder schwefelsaure Magnesia hinzu. Ein entstehender flockiger oder fein krystallinischer bei Zusatz von Magnesiasalz weisser Niederschlag zeigt die Gegenwart von Phosphorsäure an. Ist dieser Niederschlag nur undeutlich erkennbar, so fügt man eine andere kleine Probe zu einem Gemisch von Salpetersäure und molybdänsaurem Ammoniak und erhitzt zum Kochen; bildet sich hierbei eine gelbe Färbung und endlich gelber Niederschlag, so ist Phosphorsäure vorhanden.

4) Eine andere Probe prüft man mit Aetzammoniak und oxalsaurem Ammoniak auf Kalk, derselbe kann natürlich nicht in der wässrigen Lösung sein, wenn dieselbe Phosphorsäure enthält.

5) Eine Probe, nöthigenfalls durch Abdampfen etwas concentrirt, wird mit etwas Alkohol versetzt, ein Tropfen Salzsäure und einige Tropfen Platinchlorid hinzugefügt und einige Zeit stehn gelassen. Ein gelber krystallinischer Niederschlag ist Kaliumplatinchlorid.

6) Endlich verdunstet man eine Probe im Porcellanschälchen fast zur Trockne, taucht in den Rückstand das Ende eines umgebogenen reinen Platindrahtes und bringt hiermit die Substanz in den äussern Theil der Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners oder einer Spirituslampe. Strahlende gelbe Färbung der Flamme zeigt die Gegenwart von Natronsalz an.

Hat man nur sehr wenig Material zur Untersuchung, so prüft man:

1) Einen kleinen Theil der wässrigen Lösung auf Schwefelsäure mittelst Salpetersäure und Lösung von salpetersaurem Baryt, filtrirt dann und fügt zum Filtrat salpetersaures Silberoxyd zum Nachweis des Chlorwasserstoff.

2) Die übrige zu verwendende Flüssigkeit versetzt man mit ein paar Tropfen Chlorbaryum und dann mit Barytwasser, bis bei alkalischer Reaction kein Niederschlag mehr entsteht, filtrirt.

3) Das Filtrat fällt man mit Aetzammoniak und kohlensaurem Ammoniak, bis kein Niederschlag mehr auf erneuten Zusatz fällt und filtrirt dann abermals.

4) Das Filtrat wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet und dann bis zur völligen Verjagung der Ammoniaksalze erhitzt, erkalten lassen. Den Rückstand untersucht man am Platindraht in der Flamme auf Natrium und das Uebrige, in wenig Wasser gelöst, mit Platinchlorid auf Kalium.

5) Der in 2. erhaltene Niederschlag wird in verdünnter Salzsäure gelöst; schwefelsaurer Baryt bleibt ungelöst; der Baryt, der in Lösung ist, durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, erwärmt, filtrirt, das Filtrat mit Chlorammonium, Aetzammoniak und Chlorcalcium (oder schwefelsaurer Magnesia) auf Phosphorsäure untersucht.

6) Der in 3. durch kohlensaures Ammoniak bewirkte Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure im geringen Ueberschusse versetzt, erwärmt, filtrirt, das klare Filtrat mit Aetzammoniak und oxalsaurem Ammoniak auf Kalk untersucht.

II. Untersuchung der in Wasser unlöslichen Aschenbestandtheile.

1) Die im Wasser nicht gelösten Aschenbestandtheile löst man durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure und filtrirt Spuren von rückständiger Kohle ab; ist viel Eisen in der Asche, so ist so lange mit Salzsäure zu erwärmen, bis das Ungelöste schwarz erscheint. Ein Aufbrausen beim Uebergiessen mit Salzsäure zeigt Kohlensäure an.

2) Will man auf Kieselsäure prüfen (nur bei grosser Aschenquantität thunlich), so verdunstet man die Lösung zur Trockne im Wasserbade, erhitzt den trocknen Rückstand im Sandbade höher als 100° und löst dann nach dem Erkalten wieder in verdünnter Salzsäure; ein jetzt ungelöst bleibender pulveriger weisser Rückstand besteht aus Kieselsäure.

3) Die Lösung wird nun mit Aetzammoniak stark alkalisch gemacht, verschlossen im Wasserbade digerirt, dann schnell filtrirt.

4) Das Filtrat mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk und später nach Abfiltriren des oxalsauren Kalkes das Filtrat mit phosphorsaurem Natron auf Magnesia geprüft.

5) Der durch Ammoniak in 3. erhaltene Niederschlag wird, wenn er nicht viel Eisen enthält und also nicht röthlich, sondern weiss oder gelblich weiss erscheint, mit Essigsäure behandelt; in Essigsäure unlösliche Flocken sind phosphorsaures Eisenoxyd; zur Controle kann man den Niederschlag in verdünnter Salzsäure lösen und mit Ferrocyankalium auf Eisen prüfen.

6) Die essigsaure vom Niederschlage in 5. abfiltrirte Flüssigkeit wird mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk und mit überschüssigem Ammoniak im Filtrate auf Magnesia untersucht (Phosphorsäure muss vorhanden sein, da sonst Magnesia in 3. nicht gefällt wäre). Das Filtrat kann noch

mit etwas schwefelsaurer Magnesia auf Phosphorsäure untersucht werden, wenn Kalk zugegen war.

7) Ist der in 3. durch Aetzammoniak erhaltene Niederschlag röthlich uud somit reich an Eisen (z. B. Blutasche), so versetzt man ihn, nachdem er mit etwas destillirtem Wasser in ein Becherglas gespült ist, mit Essigsäure, erhitzt und erhält einige Zeit im Kochen. Der Niederschlag enthält jetzt alle Phosphorsäure und alles Eisen, wenn die Flüssigkeit über dem Niederschlage farblos erscheint (bis zur Farblosigkeit muss die Lösung gekocht werden). Man filtrirt dann, untersucht das Filtrat zunächst mit Aetzammoniak und Schwefelammonium auf Mangan. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure gelöst, zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit überschüssiger Soda auf Platinblech auf Mangan geprüft.

8) Im Filtrate von dem Schwefelammonium-Niederschlage in 7. zerstört man das überschüssige Schwefelammonium durch Erwärmen mit überschüssig zugesetzter Salzsäure, filtrirt ausgeschiedenen Schwefel nach ein paar Stunden ab und prüft das Filtrat, wie in 4., mit überschüssigem Aetzammmoniak und oxalsaurem Ammoniak auf Kalk und das Filtrat hiervon mit phosphorsaurem Natron auf Magnesia.

9) Eisen und Phosphorsäure in dem in 7. erhaltenen Niederschlage trennt man durch Lösen des Niederschlages in wenig verdünnter Salzsäure, Zusatz von etwas Weinsäure, sodann Ammoniak und zuletzt Schwefelammonium zur klar gebliebenen Lösung und Erwärmen der Mischung. Das Schwefeleisen wird vollständig gefällt (die Flüssigkeit darf nicht mehr grün sein, sondern gelb, sonst lässt man noch warm stehen) und wird unter stetem Bedeckthalten des Filters in continuo filtrirt und mit etwas Schwefelammonium haltendem Wasser schnell ausgewaschen. Im Fil-

trate wird die Phosphorsäure durch schwefelsaure Magnesia gefällt.

Bemerkung. Hinsichtlich der Controlen des Nachweises der einzelnen Körper sind die in der ersten Abtheilung in §. 1—6 angegebenen Reactionen zu benutzen.

Die Untersuchung auf Kupfer oder Blei wird nach der Seite 17, §. 4. für Blei angegebene Methode mit einer möglichst grossen Quantität der zu prüfenden Substanz vorgenommen. Hinsichtlich des Nachweis von Arsen siehe gleichfalls §. 4.

§. 54.

Quantitative Bestimmung der Aschenbestandtheile.

Die Trennung der einzelnen Körper behufs ihrer quantitativen Bestimmung kann nach denselben Methoden ausgeführt werden, welche zur qualitativen Untersuchung im vorigen Paragraphen angegeben sind, nur ist es ganz besonders wichtig, dass hier alle Fällungsvorschriften genau befolgt werden.

Zur Gewichtsbestimmung des Kalium und Natrium werden nach der Ausfällung der übrigen Bestandtheile des Wasserextractes

1) mit Chlorbaryum und Barytwasser,

2) mit Aetzammoniak und kohlensaurem Ammoniak, die getrockneten und zum Glühen erhitzten Chloralkalien zusammen gewogen, dann in wenig Wasser und etwas reinem Spiritus gelöst, das Chlorkalium mit Platinchlorid vollständig gefällt, 24 Stunden verschlossen stehn gelassen, dann durch ein kleines gewogenes Filter filtrirt, mit Alkohol der ganze Niederschlag auf das Filter gebracht und ausgewaschen; das Filter mit dem Kaliumplatinchlorid bei 110° getrocknet, über Schwefelsäure erkalten lassen und gewogen. Aus dem Gewicht des Kaliumplatinchlorid wird das Gewicht des Chlorkalium berechnet und durch Subtraction desselben vom vorher bestimmten Totalgewicht der Chloralkalien das Gewicht des Chlornatrium gefunden.

Die Schwefelsäure wird mit Chlorbaryum und Salzsäure gefällt, erwärmt, durch aschearmes Filter nach einigen Stunden Stehen filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, der auf dem Filter gesammelte Niederschlag getrocknet, im Porcellan- oder Platintiegel geglüht, erkalten lassen und gewogen. Aus dem schwefelsauren Baryt nach Abzug der Filterasche die Schwefelsäure berechnet.

Die Chlorwasserstoffsäure mit salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure gefällt, erwärmt, entweder

1) durch ein gewogenes, kleines, aschearmes Filter filtrirt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet bei 120° gewogen und aus dem Chlorsilber das Chlor oder Salzsäure berechnet; oder

2) durch ungewogenes Filterchen filtrirt, ausgewaschen, getrocknet, das trockne Chlorsilber in ein Porcellantiegelchen gebracht, das Filter mit dem nicht davon zu trennenden Chlorsilberpartikeln verbrannt und die Asche dazu geschüttet, einige Tropfen Salpetersäure darauf tropfen lassen, erhitzt, dann ein Tropfen Salzsäure hinzugefügt, vorsichtig verdampft, getrocknet und bis zum beginnenden Schmelzen des Chlorsilbers erhitzt, erkalten lassen, gewogen. Die Berechnung ist dieselbe als in der ersten Methode.

Die Phosphorsäure wird mit Chlorammonium, Aetzammoniak und schwefelsaurer Magnesia gefällt, 24 Stunden bedeckt stehn gelassen, der Niederschlag auf kleinem, aschearmen Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, dem etwas Ammoniak zugefügt ist, getrocknet, im Porcellantiegel geglüht. Das Gewicht der erkalteten phosphorsauren Magnesia ergiebt das Gewicht der Phosphorsäure.

Der Kalk wird mit oxalsaurem Ammoniak in der ammoniakalischen oder essigsauren Lösung als oxalsaurer Kalk gefällt, der Niederschlag auf aschearmen Filterchen gesammelt, mit ätzammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, auf dem Filter getrocknet und im Porcellan- oder Platin-

tiegel verbrannt, bis die Masse weiss geworden ist, geglüht, dann erkalten lassen, ein paar Tropfen Lösung von kohlensaurem Ammoniak hinzugefügt, vorsichtig getrocknet, dann bis zum beginnenden Rothglühn erhitzt, erkalten lassen, gewogen. Aus dem kohlensauren Kalke dann der Kalk berechnet.

Die Magnesia wird mit phosphorsaurem Natron und Aetzammoniak gefällt, im Uebrigen siehe oben die Bestimmung der Phosphorsäure.

Die Kieselsäure wird als solche auf dem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, vorsichtig zuerst bei bedecktem, dann bei offenem Tiegel geglüht, erkalten lassen, gewogen.

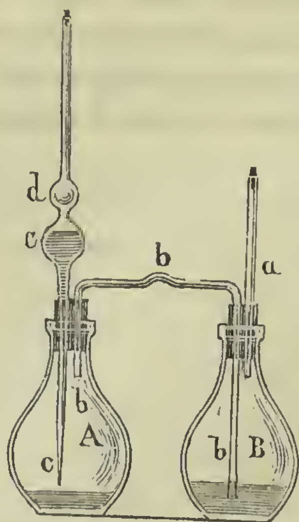
Das Eisen, als Schwefeleisen gefällt, unter möglichstem Abschluss vor Sauerstoff mit Wasser ausgewaschen, dem etwas Schwefelammonium hinzugefügt ist, dann mit dem Filter in etwas Salzsäure gebracht und im Wasserbade erwärmt, Wasser hinzugefügt, dann nach völligem Verschwinden des Geruches nach Schwefelwasserstoff in einen Kolben filtrirt, mit Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit etwas Salpetersäure versetzt, zum Kochen erhitzt, in ein Becherglas ausgeschüttet, mit Wasser nachgespült, mit Aetzammoniak übersättigt, einige Zeit erwärmt, bis die Flüssigkeit farblos und der rothe Niederschlag gut zusammengeballt erscheint, durch aschearmes Filterchen filtrirt, der Niederschlag mit Wasser auf dem Filterchen gesammelt, getrocknet, geglüht in Porcellan- oder Platintiegel, das Eisenoxyd als solches berechnet.

Phosphorsaures Eisenoxyd allein (ohne Oxydhydrat) als weisser oder gelblich weisser Niederschlag kann auch ohne Weiteres auf dem Filter gesammelt, mit verdünnter Essigsäure gewaschen, getrocknet, geglüht und als solches berechnet werden.

Mangan als Schwefelmangan durch Schwefelammonium gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, zum Kochen erhitzt, filtrirt, mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird, wieder zum Kochen erhitzt, mit kohlensaurem Natron im grossen Ueberschusse noch einige Zeit erwärmt, filtrirt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht; nach dem Erkalten gewägt und das gebildete Manganoxydoxydul als solches berechnet.

Kohlensäure. Zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure ist meist eine bedeutendere Aschenmenge erforderlich, dieselbe ist aber nach dieser Bestimmung noch zu allen andern Bestimmungen tauglich. Trotz aller seiner Mängel ist der Will-Fresenius'sche Apparat noch der beste von allen bis jetzt zur Wägung der Kohlensäure construirten Apparaten. Er besteht aus zwei kleinen leichten Kölbchen, welche mit doppelt durchbohrten, gut luftdicht schliessenden Korken versehen sind, einer zweifach knieförmig gebogenen und einer kleinen geraden Röhre und einer am untern Ende in eine offene Spitze ausgezogenen Kugelröhre. *Fig. 16.* zeigt die Zusammenstellung des Apparates. Im Kolben *A* befindet sich die zu untersuchende Substanz mit etwas Wasser, in *B* ein wenig concentrirte Schwefelsäure, in der oben mit einem Wachspropf verschlossenen Kugelröhre *C* befindet sich eine Quantität Salzsäure, welche ausreichend sein muss, alle Kohlensäure aus der zu untersuchenden Aschequantität auszutreiben.

Fig. 16.



Nachdem der Apparat so vorgerichtet und das Röhrchen *a* noch

mit einem Korkstöpsel verschlossen ist, wird der ganze Apparat gewogen; darauf die Kugelröhre *cd* hinabgeschoben, so dass die Spitze tief in die Flüssigkeit taucht, der Wachsstopfen auf *d* und der Kork von *a* abgenommen, so dass die Säure aus *C* in *A* hinabfliesst. Die Kohlensäure, welche sich jetzt entwickelt, wird durch ihre Expansion durch die Röhre *bbb* ausgetrieben, giebt mitgenommenen Wasserdampf an die Schwefelsäure in *B* ab und entweicht bei *a* trocken. Der Rückstand der Kohlensäure, der in der in *A* und *B* enthaltenen Luft nach beendeter Entwickelung noch stagnirt, wird dadurch entfernt, dass ein mit getrocknetem Chlorcalcium gefülltes Glasrohr durch ein kleines Stück Caoutchoucschlauch mit *d* verbunden und nun durch Saugen mit dem Munde an der Röhre *a* atmosphärische Luft, vielleicht das 4fache Volumen der beiden Kölbchen, hindurch gesaugt wird. Das Chlorcalcium dient natürlich dazu, Feuchtigkeit der durchgesaugten atmosphärischen Luft nicht in den Apparat und hierdurch Gewichtsvermehrung eintreten zu lassen.

Man setzt nun die beiden Stopfen auf *a* und *d* wieder auf nach Entfernung des Chlorcalciumrohres und wägt den ganzen Apparat zum zweiten Male. Der Apparat wiegt jetzt um soviel weniger, als das erste Mal, als das Gewicht der ausgetriebenen Kohlensäure beträgt.

III. Untersuchung des Harnes.

§. 55.

Harnmenge, specifisches Gewicht, fester Rückstand.

Hinsichtlich der Messung des Harnes vgl. §. 49. Bei dem Auffangen und Bewahren des Harnes ist Wasserverdunstung aus demselben möglichst zu vermeiden. Die Harnmengen sind stets auf die Zeiten zu beziehn, in denen sie transsudirt sind. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes eines nicht sedimentirenden oder durch Filtration vom Sedimente befreiten Harnes geschieht am einfachsten mit dem Urinprober; im Uebrigen vgl. §. 51.

Der feste Rückstand eines Harnes lässt sich nur in gewissen Ausnahmsfällen quantitativ genau bestimmen, da bei gewöhnlicher Temperatur selbt im Vacuum über Schwefelsäure das Wasser nicht vollständig daraus entfernt werden kann und in höherer Temperatur früher Zersetzung einiger festen Bestandtheile des Harnes eintritt, als das Wasser vollständig ausgetrieben wird.

Ungefähre Bestimmungen des festen Rückstandes, durch Abdampfen des Harnes im Wasserbade und Trocknen im Luftbade bei 110° gewonnen, haben zu dem Resultate geführt, dass das specifische Gewicht eines Harnes multiplicirt mit 2000 weniger 2000 ungefähr gleich dem Gewichte seines festen Rückstandes in 1 Lître desselben ist. Ein Harn von 1,014 specifischem Gewichte würde hiernach im Lître (1,014. 2000) — 2000 grm. = 28 grm. feste Stoffe enthalten (Trapp-Haesersche Formel).

§. 56.

Untersuchung des Harnes auf anorganische Stoffe.

Zur Bestimmung der Summe der in einem Harne enthaltenen fixen anorganischen Stoffe verascht man den festen Rückstand von etwa 100 bis 200 Ccm. nach dem im §. 52 angegebenen Verfahren. Man dampft den abgemessenen Harn in einer Porcellanschale im Wasserbade soweit als möglich ein, bringt den syrupösen Rückstand zuletzt mit etwas Wasser nachspülend in einen sehr weiten Porcellantiegel und erhitzt erst sehr allmälig nnd nach aufhörendem Schäumen stärker bis zum beginnenden Rothglühn. Ist der Tiegel nicht gross genug, so verkohlt man den Rückstand in zwei Theilen nach einander. Die Kohle wird mit Wasser extrahirt u. s. w.

Die Untersuchung auf die einzelnen fixen anorganischen Stoffe kann meist ohne weitere Vorbereitungen im frischen Harne vorgenommen werden. Enthält der Harn Albumin oder Haematoglobulin, so werden diese vorher durch Kochen unter Zusatz von etwas Essigsäure entfernt und dann das Filtrat untersucht. In diesem Falle bleiben aber phosphorsaure Erden und Eisenoxyd im Coagulum und können nur nach vorausgegangener Veraschung des Coagulum in der Asche aufgesucht werden.

Die qualitativen Prüfungen auf Chlor, Kalium, Magnesium, Schwefelsäure, Phosphorsäure werden dann in derselben Weise ausgeführt, wie es oben für die Aschen angegeben ist, nur hat man sich bei mehren der erhaltenen Niederschläge durch Glühen auf Platinblech zu überzeugen, ob dieselben nicht Harnsäure, Hippursäure, harnsaures Ammoniak u. s. w. enthalten. Auch die quantitativen Bestimmungen geschehen nach den oben für die Untersuchung der Aschen gegebenen Vorschriften, Chlor und Phosphorsäure können durch Titrirung bestimmt werden

Die Bestimmung des Kalium siehe bei Prüfung auf Ammoniak 2.

Ueber Vorhandensein von Schwefelwasserstoff im Harne geben die in §. 5, Seite 22 angeführten Prüfungen Aufschluss.

Prüfung auf Ammoniak und quantitative Bestimmung desselben im Harne.

1. Zeigt der Harn neutrale oder alkalische Reaction, so enthält er fast immer ein Sediment; findet man nun in diesem Sedimente bei mikroskopischer Untersuchung Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, so ist hiermit der Nachweis der Anwesenheit von Ammoniak gegeben.

Ist der Harn sauer, so fügt man Lösung von doppeltkohlensaurem Natron hinzu, bis die Reaction neutral ist, lässt einige Stunden stehen und untersucht dann mit dem Mikroskope das Sediment, besonders die an den Glaswandungen haftenden Krystalle auf phosphorsaure Magnesia-Ammoniak.

Nur sehr selten enthält der Harn keine Magnesia und nur fauler Harn könnte mehr Ammoniak enthalten, als Phosphorsäure. Fürchtet man nicht genug Magnesia im Harne zu haben, so kann man noch einige Tropfen einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia hinzufügen, stehen lassen und nach einigen Stunden wieder das Sediment untersuchen.

2. Die Untersuchung mittelst Platinchlorid kann nur durch Fällen des Kalium und Ammonium durch einen Ueberschuss von Platinchlorid ausgeführt werden. Zu dem Zwecke werden etwa 50 Ccm. Harn abgemessen, mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, ein etwa entstandener Niederschlag abfiltrirt und mit Alkohol nachgewaschen. Die klare Flüssigkeit mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt (bis zur dunkel goldgelben Färbung), etwa 12 Stunden

stehen gelassen, dann durch ein gewogenes Filter filtrirt, der Niederschlag vorsichtig auf dem Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen. Das Filter mit dem Kalium- und Ammonium-Platinchlorid getrocknet und gewogen; im Porcellantiegel zuerst bei aufgelegtem Dekkel geglüht, dann offen im Rothglühn erhalten, erkalten lassen und wieder gewogen, mit Wasser das Chlorkalium ausgewaschen und das rückständige Platin getrocknet, geglüht und nach Erkalten gewogen. Man erfährt aus diesen Wägungen das Gewicht des Chlorkalium; hieraus lässt sich berechnen, wieviel Platinchlorid dies zur Bildung von Kalium-Platinchlorid gebraucht, und zieht man dies von dem Resultate der ersten Wägung ab, so erhält man das Gewicht des erhaltenen Ammonium-Platinchlorid oder zieht man das Platin jenes Kalium-Platinchlorid vom Gewichte der dritten Wägung ab, so erhält man das Platin, welches jenem Ammonium-Platinchlorid entspricht. Eine Berechnung dient zur Controle der andern.

Anmerkung. Durch Aetzalkalien oder alkalische Erden kann das Ammoniak aus seinen Verbindungen ausgetrieben und durch eine titrirte verdünnte Schwefelsäure aufgefangen oder besser mittelst der Luftpumpe durch dieselbe hindurch gesaugt werden. Einerseits aber werden beim Stehn selbst Spuren von reinem Harnstoff in der wässrigen Lösung zersetzt, andererseits giebt eine Chlorammoniumlösung, mit überschüssiger Kalkmilch versetzt, selbst beim Evacuiren und Durchsaugen der entwickelten Gase durch titrirte Schwefelsäure nur sehr allmälig das Ammoniak an die Atmosphäre, mit der sie in Berührung ist, ab. Da ein Harn, welcher nicht faul ist, stets nur sehr geringe Mengen oder gar kein Ammoniak enthält, so ist also diese Methode zur Auffindung und Bestimmung des Ammoniak zu verwerfen. Alle auf Ammoniak zu prüfende Urine sind ganz frisch zu untersuchen, nie vor der Untersuchung durch Eindampfen zu concentriren (Bildung von Ammoniak durch Harnstoffzersetzung).

§. 57.

Bestimmung des Chlor (Chlornatrium) im Harne.

v. Liebig's Methode.

Lösungen von Chloralkalien mit Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt, geben keinen Niederschlag, das Chlor tritt mit dem Quecksilber zu Quecksilberchlorid und das Alkali mit der Salpetersäure in Verbindung. Harnstoff oder Ferridcyankalium werden von Quecksilberchlorid nicht gefällt, wohl aber von salpetersaurem Quecksilberoxyd in neutraler oder schwach saurer Lösung.

Zur Bestimmung des Chlor im Harne nach Liebig's Methode sind erforderlich:

1) Titrirte Lösung von Chlornatrium (Steinsalz), enthaltend 0,01 grm. Cl Na in 1 Ccm. Lösung.

2) Titrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, von welcher 1 Ccm. genau 1 Ccm. der titrirten Chlornatriumlösung entspricht *).

3) Mischung von 1 Litre gesättigter Lösung von salpetersaurem Baryt mit 2 Litre kalt gesättigtem Aetz-Barytwasser.

4) Etwas reiner Harnstoff oder Ferridyankalium.

Prüfung des Titre der Lösungen:

1) Titrirte Chlornatriumlösung Man lässt aus einer gefüllten Burette 10 Ccm. dieser Lösung in einen Platin- oder Porcellantiegel fliessen, verdampft im Wasserbade zur Trockne und erhitzt zuerst bei aufgelegtem Deckel zum schwachen Rothglühn, lässt erkalten und wägt den Rückstand. Er soll 0,100 grm. betragen.

---

*) Ueber die Anfertigung dieser Lösungen s v. Liebig: Ueber eine neue Methode zur Bestimmung von Kochsalz und Harnstoff im Harne. Heidelb. 1853 (dasselbe Wöhler & Liebig Ann. 1853).

2) Quecksilberlösung. Man lässt von der geprüften Chlornatriumlösung 20 Ccm. aus einer Burette in ein Becherglas fliessen, fügt etwa 0,4 grm. Harnstoff (oder nach Mohr's Vorschrift etwas Ferridcyankalium) hinzu, löst unter Umrühren, fällt eine andere Burette bis zum 0-strich mit Quecksilberlösung und lässt sie aus derselben so lange in kleinen Portionen in jenes Gemisch einfliessen, bis ein entstandener weisser Niederschlag beim Umschütteln anfängt, nicht mehr zu verschwinden. Ist der Titre der Quecksilberlösung richtig, so wird man hierzu genau 20 Ccm. von derselben verbrauchen. Hat man einige Zehntel eines Ccm. mehr oder weniger als 20 Ccm. gebraucht, so lassen sich mit einer solchen Lösung doch genaue Bestimmungen machen, aber natürlich ist eine Correction in der Berechnung erforderlich.

Ausführung der Chlorbestimmung im Harne.

Man mischt ein Volumen, z. B. 20 Ccm. Harn mit der Hälfte dieses Volumen (10 Ccm.) Barytmischung zur Ausfällung der Phosphorsäure. Ist der Harn sehr concentrirt und reich an Phosphorsäure, so ist es oft erforderlich, den Harn mit seinem Volumen Barytlösung zu versetzen. Man filtrirt die Mischung, fügt vorsichtig Salpetersäure bis zur sehr schwachsauren Reaction hinzu und misst mittelst einer Burette eine Quantität vom Filtrate ab, welche 10 Ccm. Harn enthält. Waren z. B. 20 Ccm. Harn mit 10 Ccm. Barytmischung versetzt, so misst man vom Filtrate 15 Ccm. in ein Becherglas ab und lässt dann Quecksilberlösung aus einer damit bis zum 0-strich gefüllten Burette so lange in kleinen Portionen hinzufliessen, bis beim Umrühren ein weisser, flokkiger Niederschlag nicht mehr verschwindet. Eine opalescirende Trübung der Flüssigkeit ist nicht zu beachten. Bekommt man einen starken flockigen Niederschlag, so hat man bereits zuviel Quecksilberlösung hinzugefügt. Jeden-

falls liest man an der Burette ab, wieviel Ccm. Quecksilberlösung verbraucht sind. War aus dem Niederschlage zu schliessen, dass bereits zu viel Quecksilberlösung zugesetzt sei, so lässt man aus einer gefüllten Burette in sehr kleinen Portionen Chlornatriumlösung hinzutropfen, bis der Niederschlag verschwunden ist und erzeugt nun durch vorsichtiges Hinzutropfen von Quecksilberlösung einen beim Umrühren bleibenden schwachen flockigen Niederschlag.

Berechnung der Analyse.

Ist der Titre der Quecksilberlösung richtig, so giebt die Anzahl der für 10 Ccm. Harn verbrauchten Ccm. der Quecksilberlösung durch 10 dividirt das Gewicht des Chlornatrium in Grammen, welches sich in 100 Ccm. dieses Harns befindet. Sind z. B. 13,8 Ccm. Quecksilberlösung verbraucht, um einen bleibenden Niederschlag in einer Mischung, die 10 Ccm. eines Harn enthält, hervorzurufen, so sind in 100 Ccm. dieses Harnes 1,38 grm. Chlornatrium (oder eigentlich eine Quantität Chlor, welche 1,38 grm. Gl Na entspricht) enthalten. Denn 1 Ccm der Quecksilberlösung entspricht nach ihrem Titre 0,01 grm. Chlornatrium, folglich entsprechen 13,8 Ccm. dieser Quecksilberlösung 13,8. 0,01 oder 0,138 grm. Gl Na, und 100 Ccm. dieses Harnes würden somit 1,38 grm. Chlornatrium enthalten, denn zu ihrer Titrirung würden 138 Ccm. Quecksilberlösung erforderlich sein.

War die Quecksilberlösung etwas zu verdünnt, so dass z. B. 20 Ccm. titrirter Chlornatriumlösung (enthaltend 0,2 grm. Gl Na) 20,4 Ccm. der Quecksilberlösung entsprachen, so zeigt 1 Ccm. dieser Quecksilberlösung nicht 0,01 Grm., sondern $\frac{0.2}{20.4} = 0,0098$ grm. GlNa an, und waren von dieser Lösung 13,8 Ccm. zur Titrirung von 10 Ccm. eines Harnes verbraucht, so waren in diesen 10 Ccm. Harn nicht 0,138, sondern 13,8. 0,0098 oder 0,135 grm. Chlornatrium enthalten.

§. 58.

Bestimmung des Chlorgehaltes im Harne.

Mohr's Methode. *)

Wenn Chlor- und Chromsäure Verbindungen zugleich in einer neutralen Lösung sich befinden, so wird bei allmäligem Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd und Umrühren so lange nur weisses Chlorsilber gefällt, als noch Chlorverbindungen in der Lösung sind; sobald aber alles Chlor an Silber gebunden ist, wird beim weiteren Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd rothes chromsaures Silberoxyd gefällt. Phosphorsaure Verbindungen, Albumin, Schleim sind vor Anstellung der Probe zu entfernen und der Harn muss frisch untersucht werden.

Zur Bestimmung sind erforderlich:

1) Titrirte Chlornatriumlösung (dieselbe, welche zur Titrirung der Quecksilberlösung in §. 57 diente).

2) Titrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, von welcher 1 Ccm. genau 1 Ccm. der Chlornatriumlösung entspricht (29,01 grm. AgO, NO^5 in 1 Litre Lösung). Im Dunkeln aufzubewahren.

3) Concentrirte Lösung von neutralem chromsauren Kali.

4) Barytmischung, wie in §. 57, 1. Vol. Salpetersaure Barytlösung mit 2 Vol. Barytwasser.

Prüfung des Titre der Lösungen.

Die Prüfung des Titre der Chlornatriumlösung siehe in §. 57.

Zur Prüfung der Silberlösung misst man 10 oder 20 Ccm. Chlornatriumlösung in ein Becherglas ab, fügt ein Paar Tropfen der concentrirten Lösung von chromsaurem Kali hinzu und lässt aus einer mit der Silberlösung gefüllten

*) Fr. Mohr Lehrb. d. Titrirmethode. Braunschw. 1855.

Burette so lange in jene Mischung einfliessen, als der Niederschlag nach dem Umrühren noch weiss oder grau erscheint. Sobald jedoch der Niederschlag nach Umrühren einen Stich ins Röthliche behält, liest man ab, wieviel Silberlösung verbraucht ist. Wenn der Titre der Lösung richtig ist, so sind eben so viele Ccm. Silberlösung verbraucht, als von der Chlornatriumlösung zur Prüfung genommen waren.

Ausführung der Bestimmung im Harne.

Zur Titrirung des Chlorgehaltes im Harne mit Silberlösung befreit man denselben durch Hinzufügen der Barytmischung von Phosphorsäure in derselben Weise, wie es im vorigen Paragraphen angegeben ist. Man misst dann vom filtrirten und möglichst genau neutralisirten Gemische eine Quantität ab, welche 10 Ccm. des ursprünglichen Harnes enthält, fügt tropfenweise chromsaures Kali hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich gelb erscheint, (nicht zu viel zu nehmen!) und lässt nun aus einer gefüllten Burette Silberlösung allmälig einfliessen, unter häufigem Umrühren, bis der Niederschlag auch nach vollständiger Mischung der Flüssigkeiten ein wenig röthliche Färbung zeigt. Man liest dann ab, wieviel Silberlösung hierzu verbraucht sind. Ist der Niederschlag sehr roth geworden durch zu übereilten Zusatz von Silberlösung, so liest man ab und corrigirt dann den gemachten Fehler, indem man Chlornatriumlösung aus einer gefüllten Burette so lange tropfenweise zufliessen lässt, bis die rothe Farbe beim Umschütteln fast verschwindet. Man subtrahirt die Anzahl der Ccm. Chlornatriumlösung, die man hierzu gebraucht hat, von der Anzahl der Ccm. Silberlösung, die man hatte einfliessen lassen und berechnet aus der restirenden Anzahl der verbrauchten Ccm. Silberlösung das Gewicht des Chlornatrium in dem Harne in derselben Weise, wie es im vorigen Paragraphen angegeben ist.

Ist der zu untersuchende Harn bereits in der Zersetzung, so wird der Silberniederschlag schwarz; da sich ferner Chlorsilber am Lichte schnell schwärzt, so ist die einmal begonnene Titrirung ohne Unterbrechung zu beenden.

§. 59.

Bestimmung der Phosphorsäure im Harne.

Titrirmethode von v. Liebig.

Phosphorsaure Alkalien und alkalische Erden sind in Essigsäure löslich, phosphorsaures Eisenoxyd dagegen ist unlöslich in Essigsäure, aber etwas löslich in phosphorsauren Alkali- oder essigsauren Eisenoxydlösung. Fällt man eine Flüssigkeit, welche phosphorsaure Salze, essigsaures Natron und freie Essigsäure enthält, mit Eisenchloridlösung, so fällt ein Niederschlag, der aus Fe^2O^3, PO^5 besteht, so lange als noch eine Spur Phosphorsäure in der Lösung ist, und in der Lösung befindet sich dann kein Eisen und keine andere freie Säure als Essigsäure, da die Salzsäure des Eisenchlorid mit dem essigsauren Natron in Chlornatrium und Essigsäure umgewandelt wird. Wird etwas Eisenchlorid hinzugefügt, nachdem bereits alle Phosphorsäure gefällt ist, so bleibt dies wenigstens für kurze Zeit noch in Lösung.

Zu dieser Titrirbestimmung sind erforderlich:

1) Titrirte Lösung von Eisenchlorid, von welcher 1 Ccm. entspricht 0,01 grm. Phosphorsäure.

2) Concentrirte reine Essigsäure. (90 pCt.)

3) Concentrirte Lösung von essigsaurem Natron.

3) Lösung von Ferrocyankalium.

Titreprüfung der Eisenchloridlösung.

Man bereitet eine Lösung von phosphorsaurem Natron und bestimmt in einem abgemessenen Theile derselben ihren Gehalt an Phosphorsäure durch Fällen mit Chloram-

monium, schwefelsaurer Magnesia und Aetzammoniak, Stehen lassen, Filtriren, Trocknen und Glühen des phosphorsauren Magnesia-Ammoniakniederschlages u. s. w. (vgl. §. 54). Die übrige bis dahin verschlossen aufbewahrte Lösung, von welcher nun der Gehalt an Phosphorsäure bekannt ist, wird zu einem Gehalte von 0,2 grm. PO^5 in 100 Ccm. Lösung verdünnt. Man misst von dieser Lösung 50 Ccm. ab, fügt 5 Ccm. Essigsäure und eben so viel essigsaures Natron hinzu, rührt gut durcheinander und fügt nun aus einer gefüllten Burette die zu prüfende Eisenchloridlösung unter Umrühren hinzu, indem man zwischen den einzelnen Portionen schnell prüft, ob die Flüssigkeit bereits Eisenoxyd in Lösung enthält. Zu diesem Zwecke tränkt man ein Stück eisenfreies Filtrirpapier mit Ferrocyankaliumlösung und legt es auf eine weisse Porcellanplatte, bringt dann auf ein doppelt gelegtes Stück eben solchen Papiers einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit und drückt es mit der andern Seite gegen das Ferrocyankaliumpapier. Die Flüssigkeit, durch das Papier filtrirt, bewirkt Blaufärbung des Ferrocyankalium, wenn sie bereits Eisenoxyd enthält (die Flüssigkeit bekommt dann auch etwas röthlichen Schimmer). Wenn von der Eisenlösung gerade 10 Ccm. verbraucht sind, um diese Endreaction hervorzurufen, so ist der Titre der Lösung richtig.

Ausführung der Titrirung der Phosphorsäure im Harne.

Man misst 50 oder 100 Ccm. Harn in ein Becherglas ab, fügt 5 oder 10 Ccm. Essigsäure und eben so viel essigsaures Natron hinzu, lässt aus der Burette dann 2 Ccm. Eisenchloridlösung einfliessen, rührt um und untersucht einen Tropfen der Flüssigkeit dann mit Ferrocyankalium in der oben bei der Titrirprüfung angegebenen Weise, fügt dann cubikcentimeterweise Eisenlösung zu, indem man stets dazwischen

nach Umrühren mit dem Glasstabe einen Tropfen auf Eisengehalt mit Ferrocyankalium untersucht, bis endlich dieser Eisengehalt in der Lösung sich zeigt; dann ist sofort abzulesen, wieviel Eisenchloridlösung verbraucht ist. Es ist darauf zu achten, dass der Eisengehalt der Flüssigkeit bald verschwindet, auch wenn die ganze Phosphorsäure ausgefällt war, indem sich nach und nach der Niederschlag in eine basischere Verbindung von phosphorsauren Eisenoxyd umwandelt, wenn Ueberschuss von Eisen vorhanden ist.

Es ist häufig nöthig, die ganze Analyse zu wiederholen, wenn das Resultat nicht ganz präcis war; findet sich, dass 50 Ccm. Harn mehr als 25 Ccm. Eisenlösung zur Ausfällung der Phosphorsäure gebrauchen, so stellt man eine zweite Analyse an, bei welcher der Harn mit der Hälfte seines Volumen Wasser verdünnt ist.

Die Berechnung der Analyse ergiebt sich aus dem Titre der Eisenlösung. Wenn jedes Ccm. Eisenlösung 0,01 grm. Phosphorsäure fällt, so wird also z. B. ein Harn, von welchem 50 Ccm. zur Hervorrufung der Endreaction 21,5 Ccm. Eisenlösung gebrauchten, in jenen 50 Ccm. 0,215 grm. oder in 100 Ccm. 0,43 grm. Phosphorsäure enthalten.

§. 60

Nachweis und Bestimmung des Harnstoffes im Harne.

Der Nachweis des Harnstoffes im Harne ist selten erforderlich; für einen solchen Fall würde man durch Verdampfen im Wasserbade zum Syrup, Extraction des Rückstandes mit Alkohol, Filtriren, Verdunsten des Filtrates zum Syrup, möglichste Abkühlung des Syrups und Versetzen mit überschüssiger Salpetersäure den Nachweis erhalten (vgl. §. 18). Auf diese Weise trennt man den Harnstoff von Harnsäure, Albumin, Zucker u. s. w.

Die quantitative Bestimmung des Harnstoffes geschieht sehr schnell und mit hinreichender Genauigkeit nach den Methoden von v. Liebig und nach Millons Angabe.

Titrirbestimmung des Harnstoff im Harne
nach v. Liebig's Methode.*)

Eine ziemlich neutrale Harnstofflösung, welche frei von Albumin, Phosphorsäure ist, wird durch Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt und der sich bildende Niederschlag enthält 1 Aequiv. Harnstoff auf 1 Aequiv. Salpetersäure und 4 Aequiv. Quecksilberoxyd, wenn hinreichende Menge von salpetersaurem Quecksilberoxyd hinzugefügt wird. Wird nun ein wenig mehr von der Quecksilberlösung hinzugefügt, als jenem Verhältnisse nach der Menge des Harnstoffes in der Lösung entspricht, so bleibt das neu hinzutretende Quecksilberoxyd in der Flüssigkeit gelöst und die letztere giebt bei der Prüfung mit kohlensauren Alkalien die Reaction einer schwachen Quecksilberlösung, d. h. es entsteht ein gelber Niederschlag. Das selpetersaure Quecksilberoxyd kann in verdünnter wässriger Lösung nur durch einen Ueberschuss freier Salpetersäure erhalten werden, je mehr Quecksilberlösung also zur ziemlich neutralen Harnstofflösung hinzugefügt wird, desto saurer wird dieselbe und zwar um so bedeutender, als der entstehende weisse Niederschlag 4 Aequiv. Quecksilberoxyd auf 1 Aequiv. Harnstoff enthält. Die freie Salpetersäure löst aber etwas von jenem salpetersauren Harnstoff-Quecksilberoxydniederschlage auf und diese Lösung verhält sich gegen kohlensaures Natron gleichfalls wie eine Quecksilberoxydlösung, indem aus dieser Lösung durch das kohlen-

*) v. Liebig, Ueber eine neue Methode zur Bestimmung von Kochsalz und Harnstoff im Harne. Heidelberg 1853.

saure Alkali gelbes, sehr basisches salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt wird. Man verhindert beim Zusatz einer Quecksilberoxydlösung zu einer Harnstofflösung das Eintreten dieses Uebelstandes, indem man von Zeit zu Zeit die frei werdende Salpetersäure durch Zusatz einiger Tropfen kohlensaurer Natronlösung abstumpft.

Eine Harnstofflösung, welche zugleich Chlornatrium enthält, wird so lange von salpetersaurem Quecksilberoxyd nicht gefällt, als noch etwas Chlornatrium in Lösung ist (vgl. §. 57).

Zur Bestimmung des Harnstoffes im Harne sind erforderlich:

1) Titrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, von welcher 1 Ccm. entspricht 0,01 grm. Harnstoff.

2) Barytmischung (vgl. Chlornatriumbestimmung nach Liebig §. 57).

3) Concentrirte Lösung von kohlensaurem Natron.

4) Etwas reiner Harnstoff.

Titreprüfung der Quecksilberlösung.

Man löst 0,5 grm. trocknen Harnstoff in etwas Wasser und verdünnt die Lösung, bis sie 25 Ccm. beträgt, misst davon 10 Ccm. in ein Wassergläschen von 75—100 Ccm. Inhalt oder ein solches Becherglas und füllt dann ein Uhrglas zur Hälfte mit Lösung von kohlensaurem Natron. Lässt man nun aus einer gefüllten Burette einige Ccm. Quecksilberlösung in die Harnstofflösung einfliessen, rührt mit dem Glasstabe gut um und lässt dann einen Tropfen des Gemisches, mit dem Glasstabe übertragen, vom Rande des Uhrglases in das kohlensaure Natron einfliessen, so erhält man einen weissen Niederschlag; fügt man dann wieder einige Ccm. Quecksilberlösung zur Harnstofflösung hinzu, rührt um und prüft einen Tropfen in kohlensaurem Natron, so erhält man

wiederum einen weissen Niederschlag. Man fährt nun fort cubiccentimeterweise, endlich zu halben, zuletzt zu $\frac{1}{10}$ Ccm. von der Quecksilberlösung zur Harnstofflösung hinzuzufügen und zwischen je 2 hinzugefügten Portionen einen Tropfen der gut umgerührten Mischung im kohlensauren Natron zu prüfen, schüttet nach etwa 4 oder 5 Proben etwas kohlensaures Natron mit den eingebrachten Probetropfen aus dem Uhrglas wieder in die Harnstoffmischung zurück, um deren zunehmende Säure abzustumpfen und halt so fortwährend die Flüssigkeit bei gering saurer Beschaffenheit. Man erhält beim Probiren eines Tropfen der Mischung im kohlensauren Natron endlich einen Niederschlag, welcher in wenigen Secunden am Rande gelb wird. Dies ist die Endreaction; man liest ab, wieviel Quecksilberlösung verbraucht ist, um dies Resultat zu erhalten. Wenn der Titre der Quecksilberlösung richtig ist und die beim Fällen des Harnstoff frei werdende Salpetersäure immer von Zeit zu Zeit genügend fast neutralisirt ist, so wird man genau 20 Ccm. Quecksilberlösung zu 10 Ccm. jener Harnstofflösung gesetzt haben, sobald die gelbe Färbung des Tropfens durch kohlensaures Natron eintritt. Fügt man jetzt noch etwas Quecksilberlösung hinzu, so giebt ein Tropfen in kohlensaurem Natron einen sehr stark gelb gefärbten Niederschlag. 10 Ccm. der benutzten Harnstofflösung enthalten 0,2 grm. Harnstoff; wenn nun 1 Ccm. Quecksilberlösung 0,01 Grm. Harnstoff entsprechen soll, so müssen also 20 Ccm. hinzugefügt werden, um den Harnstoff zu fällen.

Ausführung der Bestimmung des Harnstoffes im Harne.

Man misst von dem Harne (welcher frei von Albuminstoffen sein muss) 30 Ccm. mit einer Burette ab, fügt, wenn

er frisch und nicht zu sehr concentrirt*) ist, 15 Ccm. Barytmischung hinzu und filtrirt. Vom Filtrate lässt man 15 Ccm. (enthaltend 10 Ccm Harn) in ein Becherglas fliessen, füllt eine Burette mit der Quecksilberlösung und lässt dieselbe in kleinen Portionen (zu 1 oder $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{10}$ Ccm.) in jene Flüssigkeit einfliessen, rührt die Mischung gut um nach Hinzufügung einer jeden Portion Quecksilberlösung und prüft einen Tropfen der Mischung in kohlensaurem Natron, wie es oben bei der Prüfung des Titre der Quecksilberlösung angegeben ist, indem man nach und nach immer vorsichtiger im Zusatz der Quecksilberlösung verfährt, d. h. immer kleinere Mengen Quecksilberlösung zwischen 2 Proben mit kohlensaurem Natron zum Harn hinzufügt und von Zeit zu Zeit das kohlensaure Natron mit dem Probetropfen in die Flüssigkeit zurückschüttet, um die Säure zu neutralisiren (es darf natürlich nicht alkalische Reaction der Mischung eintreten). Glaubt man endlich die gelbe Färbung eines Probetropfens im kohlensauren Natron eintreten zu sehen, so liest man ab, wieviel Quecksilberlösung verbraucht ist, fügt dann noch etwa 0,5 Ccm der Quecksilberlösung zur Mischung hinzu, rührt um und prüft wieder einen Tropfen; war vorher bereits die Endreaction dagewesen, so tritt nun eine stark gelbe Färbung der Probe in kohlensaurem Natron ein.

War nur doppelt soviel Quecksilberlösung verbraucht, als man Flüssigkeit zur Untersuchung genommen hatte, also höchstens 30 Ccm. Quecksilberlösung für 15 Ccm. Harn-Barytmischung, um die Endreaction hervorzurufen, so macht man jetzt die Berechnung. Trat aber selbst bei mehr als doppeltem Volumen der zugesetzten Quecksilberlösung noch

*) Bei sehr phosphorsäurereichem Harne reicht diese Quantität zuweilen nicht aus, man mischt dann gleiche Volumina Harn und Barytlösung oder nimmt noch mehr von der letzteren.

immer nur weisse Färbung der Probe in kohlensaurem Natron ein, so ist es nöthig, die Mischung beim Weitertitriren zu verdünnen. Die Quecksilberlösung ist nämlich nur auf 2 pCt. Harnstoff enthaltende Flüssigkeiten titrirt; ist die letztere reicher an Harnstoff, so macht man sie während des Weitertitrirens zu einer 2procentigen Lösung, indem man auf je 2 Ccm. Quecksilberlösung, welche man mehr als das doppelte Volumen der untersuchten Flüssigkeit braucht, 1 Ccm. Wasser hinzufügt, ehe man die Probe mit einem Tropfen in kohlensaurem Natron anstellt. Hatte man also 15 Ccm. Harn-Barytmischung zur Bestimmung genommen und war bei bereits verbrauchten 31,5 Ccm. Quecksilberlösung noch keine gelbe Färbung der Probe eingetreten, so fügt man 0,5 Ccm. Quecksilberlösung, dann 1 Ccm. Wasser hinzu und prüft nun abermals u. s. w und erhält so endlich eine ungefähr 2 pCt. Harnstoff enthaltende Flüssigkeit, wenn die Gelbfärbung der Probe eintritt. Gebraucht man diese Vorsicht nicht, so erscheint selbst bei sehr schwach saurer Beschaffenheit der Mischung die Gelbfärbung der Probe zu früh und man erhält durch die Berechnung weniger Harnstoff, als sich wirklich im Harne befindet.

Eine einmal begonnene Harnstoffbestimmung ist ohne Unterbrechung gleich bis zum Ende durchzuführen, da sonst andere Verbindungen zwischen salpetersaurem Harnstoff und Quecksilberoxyd entstehn, welche bewirken, dass die Endreaction zu früh erscheint.

Berechnung der Analyse.

Von dem Volumen der verbrauchten Quecksilberlösung zieht man zunächst 1,5 bis 2,5 Ccm. als die ungefähre zur Zersetzung des Chlornatrium im Harne verwendete Quantität ab. Hat man nun bis zum Eintritt der gelben Endreaction ungefähr doppelt soviel Quecksilberlösung gebraucht, als man Flüssigkeit zur Untersuchung mit derselben genom-

men hatte, so giebt die Anzahl der Cubiccentimeter der verbrauchten Quecksilberlösung multiplicirt mit 0,01 grm. das Gewicht des Harnstoffes in der untersuchten Flüssigkeit. Sind 10 Ccm. Harn zur Untersuchung genommen, so ist die Anzahl der Cubiccentimeter verbrauchter Quecksilberlösung (nach Abzug von 1,5 bis 2,5 Ccm. für das Chlornatrium), dividirt durch 10 gleich der Anzahl der grm. Harnstoff in 100 Ccm. Harn; z. B. 15 Ccm. Harnbarytmischung (enthaltend 10 Ccm. Harn) bedurften 42 Ccm. Quecksilberlösung bis zum Eintritt der gelben Färbung der Probe, es waren deswegen noch 6 Ccm. Wasser hinzugefügt, dann giebt (42 – 2,5) 0,01 grm. das Gewicht des Harnstoffes in 10 Ccm. dieses Harnes oder $\frac{42-2,5}{10}$ das Gewicht des Harnstoffes in 100 Ccm. Harn.

Tritt die gelbe Endreaction schon ein, ehe doppelt soviel Quecksilberlösung zugesetzt ist, als Harnbarytmischung genommen war, so zieht man zunächst von der Anzahl der verbrauchten Cubiccentimeter der Quecksilberlösung auf je 5 Ccm., die man weniger als das doppelte verbraucht hat, 0,1 Ccm. ab, zieht dann 1 bis 2 Ccm. vom Reste für Chlornatrium ab und berechnet dann aus dem nun bleibenden Reste das Gewicht des Harnstoffes wie oben. z. B. Bei 15 Ccm. Harnbarytmischung, enthaltend 10 Ccm. Harn, trat die Endreaction nach Zusatz von 7,3 Ccm. Quecksilberlösung ein. Hätte die Harnbarytmischung 2 pCt. Harnstoff enthalten, so würden 30 Ccm. Quecksilberlösung verbraucht sein, bis zum Eintritt der Endreaction; es waren aber 22,7 Ccm. oder etwa 4,5 mal 5 Ccm. Quecksilberlösung weniger gebraucht als 30 Ccm., folglich sind 0,45 Ccm. von der Anzahl der verbrauchten Cubiccentimeter abzuziehen (7,3 — 0,45 = 6,85 Ccm.), und hiervon würde noch vielleicht 1 Ccm. für Chlornatrium in Abrechnung zu bringen sein. Es restiren jetzt noch 5,85 Ccm. Quecksilberlösung, und, hiernach berechnet, würden in 100 Ccm. des untersuchten Harnes 0,59 grm. Harnstoff sein.

§. 61.

Bestimmung des Harnstoffes nach Ausfällung des Chlor im Harne.

Man misst 50 Ccm. Harn ab, mischt diese mit 25 Ccm. Barytlösung, filtrirt, misst vom Filtrate 2 Portionen ab, eine zu 15 Ccm., eine andere zu 30 Ccm. In der ersteren titrirt man nach Liebig's oder Mohr's Methode das Chlor und nach geschehener Bestimmung fällt man die zweite Portion von 30 Ccm. mit soviel Silberlösung, als sich nach der Titrirung der ersten Portion zur Ausfällung des Chlor für nöthig erwies, filtrirt dann, nimmt vom Filtrate ein Volumen, in welchem sich 10 Ccm. des ursprünglichen Harnes befinden und titrirt nun den Harnstoff genau in der oben angegebenen Weise mit Quecksilberlösung. Die Berechnung ist dieselbe wie oben, nur fällt die Correction für Chlornatrium weg: z. B. 50 Ccm. Harn wird mit 25 Ccm. Barytmischung versetzt, filtrirt und vom Filtrat 15 Ccm. und eine andere Portion von 30 Ccm. abgemessen. 15 Ccm. dieser Harnbarytmischung bedürfen 14,6 Quecksilberlösung zur Chlortitrirung (§. 57). Die zweite Portion von 30 Ccm. würde somit mit 29,2 Ccm. Silberlösung zu versetzen sein, da der Titre jener Quecksilber- und Silberlösung gleich ist. Das Volumen der zweiten Portion Flüssigkeit, enthaltend 20 Ccm. Harn, wird jetzt = 30 + 29,2 = 59,2 Ccm., die Hälfte dieses Volumen = 29,6 Ccm. enthält 10 Ccm. Harn. Man filtrirt also, misst vom Filtrate 29,6 Ccm. ab und titrirt hierin den Harnstoff nach der obigen Methode (§. 60). Gesetzt, es werden 40 Ccm. Quecksilberlösung verbraucht, um die Endreaction hervorzurufen, dann sind hiervon zunächst $\frac{(59,2 - 40).}{5}$ $\frac{1}{10}$ Ccm. = etwa 0,4 Ccm. abzuziehen und es berechnet sich dann aus den rückständigen 39,6 Ccm. für 100 Ccm. des untersuchten Harn 3,96 Grm. Harnstoff.

§. 62.

Bestimmung des Harnstoffes im Harn durch Zersetzung mit salpetriger Säure.

(Modification des Millon'schen Verfahrens.)

In eine kleine tubulirte Retorte bringt man etwas metallisches Quecksilber; einen Liebig'schen oder Geissler'schen Kaliapparat füllt man zur Hälfte der unteren Kugeln mit Kalilauge, verstopft mit kleinen Korken die Röhrenmündungen und wägt den gefüllten Kaliapparat. Einen andern solchen Kaliapparat füllt man ebenso weit mit concentrirter Schwefelsäure und verbindet durch Caoutschoucröhrchen die Apparate in der Weise, dass Gase, welche aus dem Halse der Retorte kommen, zunächst durch Schwefelsäure, dann durch Kalilauge gehen müssen, um nach aussen entweichen zu können. Den Schwefelsäure enthaltenden Kaliapparat setzt man in kaltes Wasser. Durch ein in den Tubulus der Retorte gesetztes Trichterchen lässt man zunächst auf das Quecksilber 5 bis höchstens 10 Ccm. Harn, genau gemessen, einfliessen, und fügt dann die etwa 5fache Menge Salpetersäure hinzu, verstopft den Tubulus fest mit einem guten Korke, stellt den Hals der Retorte so, dass sich darin condensirende Flüssigkeiten gerade nach dem Bauche der Retorte noch zurückfliessen können und erhitzt die Substanzen in der Retorte durch eine kleine Flamme. Es tritt bald Trübung und Bildung eines weissen Niederschlages (Bildung von salpetersaurem Quecksilberoxydharnstoff), sowie lebhafte Entwickelung farbloser Gase ein. Die salpetrige Säure wird bei ihrer Entstehung mit dem Harnstoff in Kohlensäure, Stickstoff und Wasser zerlegt. Man erhält die Gasentwickelung lebhaft, doch nicht zu stürmisch, durch Regulation der Erhitzung, bis die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist und reichliche salpetrige Säure entweicht; die letztere wird von der Schwe-

felsänre absorbirt. Dann lüftet man schnell ein wenig den Kork am Tubulus und saugt vom freien Ende des Kali enthaltenden Apparates vorsichtig ein Paar hundert Cubiccentimeter Luft durch den Apparat, um alle gebildete Kohlensäure in die Kalilauge zu bringen, trennt dann den Kali enthaltenden Apparat von dem andern, verschliesst seine Oeffnungen durch die früher benutzten Korke und wägt ihn abermals. Seine Gewichtszunahme während des Experimentes giebt das Gewicht der aus dem Harnstoff gebildeten Kohlensäure, nnd dies Gewicht mit 1,36 multiplicirt, giebt das Gewicht des in der untersuchten Harnmenge vorhandenen Harnstoff.

Anmerkung. Bei zu anhaltender Entwickelung oder schnellem Durchsaugen der salpetrigen Säure kann diese nicht hinreichend von der Schwefelsäure absorbirt werden und gelangt dann in die Kalilauge; man sieht jedoch die salpetrigen Dämpfe so leicht, dass man es vermeiden kann. Geschmack der salpetrigen Sänre beim Durchsaugen rührt von etwas gebildeten Stickoxyd her, welches sich an der Luft oxydirt. Alter oder eiweisshaltiger Harn kann auf diese Weise nicht untersucht werden, schon weil sein Uebersteigen nicht zu verhüten ist. Nimmt man zu wenig Salpetersäure, so ist ein Zurücksteigen der Flüssigkeit, abwechselnd mit stürmischer Gasentwickelung, nicht zu vermeiden. Die Ausführung ist sonst leicht, der Versuch in einigen Minuten beendet und die Resultate bei guter Ausführung sehr befriedigend, jedoch stets ein wenig zu niedrig.

§. 63.

Bestimmung der Harnsäure, Nachweis der Hippursäure und Benzoësäure im Harne.

Der Nachweis der Harnsäure im Harne geschieht am Genausten durch Eindampfen des Harn zum Syrup im Wasserbade, Trennung von Harnstoff durch Alkohol, Fällung des Ungelösten mit Salzsäure, Stehen lassen, Untersuchung der Krystallform, Farbe, Murexidprobe u. s. w. Die Mu-

rexidprobe tritt zuweilen nicht ein bei Anwesenheit nicht geringer Mengen von Harnsäure, wenn man den Harn an sich dieser Probe unterwirft, isolirt man die Säure etwas von andern Substanzen, so tritt sie dann sehr schön ein.

Zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure versetzt man von concentrirten Urinen 100 Ccm. direct mit etwa 5 Ccm. Salzsäure, lässt 24 Stunden kalt stehn, filtrirt durch gewogenes Filter, wäscht erst noch etwas mit destillirtem Wasser, dann mit Alkohol zur Entfernung der Salzsäure, Hippursäure, Farbstoffe und Salze, trocknet bei 110° bis 120°, lässt erkalten über Schwefelsäure und wägt. Die Gewichtszunahme des Filter ist gleich dem Gewichte der Harnsäure. Ist der Harn sehr wässrig, so ist es besser, 200 Ccm., selbst 500 Ccm. davon vor dem Zusatz der Salzsäure im Wasserbade auf etwa 100 Ccm. zu concentriren und dann hierin die Harnsäure zu bestimmen.

Mit absolutem Alkohol extrahirte Harnrückstände sind noch sehr branchbar zur Harnsäurebestimmung.

Die Hippursäure und Benzoësäure weist man durch das in Abtheil. I. §. 13 und §. 30 angegebene Verfahren nach. Die quantitative Bestimmung erfordert möglichst sorgfältige Extraction und Sammeln der ausgeschiedenen Säuren auf gewogenem Filter. Es sind stets wo möglich 500 bis 1000 Ccm. Harn zu dieser Untersuchung zu verwenden, da dann wenigstens der Fehler in der quantitativen Bestimmung meist kleiner als die Quantität der gewonnenen Säure sein wird.

§. 64.

Alantoïn, Kreatin, Kreatinin, Milchsäure, Harnfarbstoffe.

Zur Isolirung des Allantoïn aus Harn von Kindern u. s. w. wird der zu untersuchende Harn im Wasserbade bei 80° auf ein sehr kleines Volumen eingedampft und dann möglichst kalt einige Tage stehn gelassen. Die gebildeten Krystalle werden abgetrocknet, in heissem Alkohol gelöst,

filtrirt, das Filtrat auf ein kleines Volumen abgedampft, scheidet in der Kälte Krystalle von Allantoïn aus.

Der weitere Nachweis des Allantoïn, sowie die des Kreatin, Kreatinin, der Milchsäure geschehen nach den in der ersten Abtheilung angegebenen Methoden.

Ueber die in einem Harne vorhandene Quantität des normalen Harnfarbstoffes würde man durch Untersuchung der Intensität der Farbe bei einer bestimmten Dicke der Flüssigkeitschicht Aufschluss erhalten können, wenn es einerseits fest stünde, dass nur ein Farbstoff nicht mehrere vorhanden wären und ausserdem eine bestimmte Einheit gegeben wäre. Beide Bedingungen sind jedoch noch nicht erfüllt. Will man einen Ausdruck für die Farbe eines Harnes haben, so wird ein solcher wohl am besten dadurch gewonnen, dass man eine schwache, unveränderliche Farbstofflösung von bestimmter Dicke der Schicht darstellt und damit bei gleicher Dicke der Flüssigkeitsschicht den Harn vergleicht und ihn mit gemessenen Wassermengen so lange verdünnt, bis die Färbung beider gleich dicker Flüssigkeitsschichten im weissen (von einer Porcellanplatte oder Papier reflectirten) durchfallenden Lichte beobachtet, vollkommen gleich erscheint. Vgl. unten: Untersuchung des Blutes, Bestimmung des Haematin.

§. 65.

Bestimmung des Säuregrades saurer Harne.*)

Die für Menschen und Fleischfresser normale, saure Reaction des Harnes ist durch den Gehalt an saurem phosphorsaurem Natron bewirkt, doch kann unter gewissen Verhältnissen auch saures milchsaures Natron u. s. w. Antheil daran haben. Es lässt sich nicht ohne

*) Vgl. Neubauer in Neubauer und Vogel, Analyse des Harns. Seite 113.

grosse Umstände bestimmen, wieviel von der einen oder andern Substanz dazu beiträgt, doch kann man leicht erfahren, welcher Quantität einer bekannten Säure die unbekannte Quantität der Säuren in einem bestimmten Volumen Harne aequivalent ist. Reducirt man nun solche Bestimmungen auf die Aequivalente einer bestimmten reinen Säure, so ist man dann auch im Stande, mehrere Urine hinsichtlich ihres Säuregehaltes zu vergleichen. Zu diesem Zwecke löst man 10 grm. trockne krystallisirte Oxalsäure in etwas Wasser auf und verdünnt die Lösung, bis sie gerade ein Litre beträgt. Ausserdem verdünnt man reine Aetznatronlauge etwa mit der 9fachen Menge Wasser, misst von dieser verdünnten Lauge 10 Ccm. ab, fügt etwas wässrige Lakmuslösung hinzu und lässt aus einer gefüllten Burette so lange jene titrirte Oxalsäurelösung hinzufliessen, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit beim Umrühren in Roth beginnt überzugehn, bis also genaue neutrale Reaction vorhanden ist. Man kennt jetzt den Gehalt der Natronlauge, wenn man abliesst, wieviel Oxalsäurelösung zur Erreichung neutraler Reaction hinzugefügt war, und man kann jetzt die Natronlauge soweit verdünnen, dass 10 Ccm. Oxalsäurelösung genau 10 Ccm. der verdünnten Natronlauge neutralisiren.

Mit dieser Natronlauge untersucht man nun den Säuregrad des Harnes, indem man 50 oder 100 Ccm. Harn abmisst, in ein Becherglas fliessen lässt, Lakmuslösung hinzufügt und dann aus einer mit titrirter Natronlauge gefüllten Burette diese in kleinen Portionen einfliessen lässt und umrührt, bis man einen bläulichen Schimmer nach dem Umrühren im Harne entdeckt. Dann prüft man mit Lakmuspapier, ob noch eine Spur von saurer Beschaffenheit vorhanden ist, fügt, wenn dies der Fall ist, in kleinen Portionen Natronlauge hinzu, bis weder rothes noch blaues Lakmuspapier eine bemerkbare Reaction zeigt und liest dann ab,

wieviel Natronlauge hierzu verbraucht ist. Hatte man bereits soviel Natronlauge hinzugefügt, dass alkalische Reaction eingetreten war, so lässt man aus einer andern Burette titrirte Oxalsäurelösung bis zur Herstellung der Neutralität hinzufliessen und zieht die verbrauchten Cubiccentimeter der Oxalsäure von dem Volumen der verbrauchten Natronlösung ab. Hat man auf diesem Wege erfahren, wieviel titrirte Natronlauge zur Neutralisation von 100 Ccm. Harn erforderlich sind, so ist damit zugleich gefunden, welcher Quantität Oxalsäure die sog. freie Säure von 100 Ccm. Harn äquivalent ist, da 1 Ccm. der Natronlauge 1 Ccm. Oxalsäurelösung äquivalent ist und 1 Ccm. Oxalsäurelösung 0,01 grm. Oxalsäure enthält. Man drückt dann den Grad der sauren Beschaffenheit durch das Gewicht des Aequivalent an Oxalsäure aus.

§. 66.

Nachweis und Bestimmung des Harnzuckers im Harne.

Der qualitative Nachweis des Harnzuckers geschieht im Harne nach den in Abtheil. I. §. 35 gegebenen Regeln. Man hat sich besonders in Acht zu nehmen, eine gelbe Färbung des gekochten Harnes bei Anstellung der Trommer'schen Probe nicht als Anzeige der Anwesenheit von Zucker anzusehen und überhaupt Verwechselung mit Harnsäure zu vermeiden. Für alle Fälle, in welchen man Zucker gefunden zu haben glaubt, ist zu rathen, den Zucker nach dem angegebenen Verfahren darzustellen und sich nie mit einer Probe zu begnügen.

Zur quantitativen Bestimmung des Harnzuckers dienen hauptsächlich 2 Methoden: 1) die massanalytische Bestimmung mittelst der Fehling'schen Lösung von weinsaurem Kupferoxydkali in Natronlauge; 2) die Messung durch die Ablenkung der Polarisationsebene polarisirten Lichtes.

I. Bestimmung mittelst der Kupferlösung von Fehling

Die Kupferlösung wird erhalten durch:

1) Auflösen von 34,65 grm. reinen krystallisirten schwefelsauren Kupferoxyd in etwas warmem Wasser;

2) Verdünnen einer caustischen Natronlauge bis zum specifischen Gewichte von 1,12.

3) Auflösen von 173 grm. krystallisirten pulverisirten weinsauren Kalinatron in 400 Ccm. jener Natronlauge.

4) Mischung der beiden Flüssigkeiten von 1. und 3. und Hinzufügen von Wasser, bis die gesammte Lösung 1 Litre beträgt. Die Lösung wird im Dunkeln aufbewahrt.

Zur Prüfung des Titre der Lösung löst man 0,67 grm. trocknen pulverisirten Milchzucker im Wasser auf, verdünnt die Lösung auf 100 Ccm. Volumen und füllt mit derselben eine Burette. Dann bringt man mit einer Pipette 20 Ccm. der Kupferlösung in eine geräumige Porcellanschale, fügt etwa 4mal soviel Wasser hinzu und erwärmt mit einer kleinen Flamme, lässt etwa 5 Ccm. der Milchzuckerlösung hinzufliessen und erhitzt nur bis zum beginnenden Kochen. Es tritt jetzt Reduction eines Theils der Kupferlösung ein, man fügt nun mehr Milchzuckerlösung hinzu, erhält beim beginnenden Kochen, entfernt die Flamme, wenn man nur geringe blaue Färbung noch erkennt, das gebildete Kupferoxydul setzt sich ab und man kann jetzt deutlicher erkennen, ob noch Kupferoxyd sich in der Lösung befindet. Ist dies der Fall, so fügt man wieder etwas Milchzuckerlösung hinzu, erhitzt u. s. w. bis keine blaue Farbe mehr mit Deutlichkeit in der Flüssigkeit bei schräger Neigung der Schale zu erkennen ist. Ist der Titre der Kupferlösung richtig, so werden gerade 20 Ccm. von der Milchzuckerlösung verbraucht, um 20 Ccm. Kupferlösung zu entfärben. 1 Ccm. der

geprüften Kupferlösung entspricht dann 0,0067 grm. Milchzucker oder 0,005 grm. Harnzucker.

Ausführung der Untersuchung im Harne.

Man lässt 10 Ccm. des zuckerhaltigen Harn in einen Messcylinder fliessen und fügt Wasser hinzu, bis die ganze Flüssigkeit 100 Ccm. beträgt (ist der Harn nur wenig zuckerhaltig, so verdünnt man weniger oder gar nicht) und füllt damit eine Burette. Dann bringt man 20 Ccm. Kupferlösung in eine Porcellanschale, fügt die 4fache Menge Wasser und 2—3 Ccm. des verdünnten Harnes aus der Burette hinzu und erhitzt zum gelinden Kochen; im Uebrigen verfährt man ganz in der Weise, wie es für die Titreprüfung der Kupferlösung mit Milchzuckerlösung angegeben ist, indem man unter gelindem Kochen in Absätzen cubiccentimeterweise den verdünnten Harn zufliessen lässt, sich überzeugt, ob die Flüssigkeit noch blau erscheint, bei seitlicher Neigung der Schale wieder Harn zufliessen lässt u. s. w. bis endlich keine blaue Färbung mehr bemerkbar ist.*) Dann liest man an der Burette ab, wieviel Harn hierzu verbraucht ist.

Berechnung der Analyse.

20 Ccm. Kupferlösung erfordern nach dem Titre der Lösung 0,1 grm. Harnzucker zur Reduction. Die verbrauchte Quantität verdünnten Harnes enthält also 0,1 grm. Harnzucker, wenn die Analyse in obiger Weise ausgeführt ist und man findet nun durch eine einfache Proportion das Gewicht Harnzucker, welches in 100 Ccm. Harn

---

*) Beim Stehen der Flüssigkeit mit dem gefällten Kupferoxydul an der Luft erscheint nach einigen Stunden wieder blaue Färbung. Dies ist nicht zu beachten.

enthalten ist. z. B. 16,9 Ccm. des auf das 10fache verdünnten Harn sind verbraucht, um 20 Ccm. Kupferlösung gerade zu entfärben, es sind also in 16,9 Ccm. verdünnten oder oder 1,69 Ccm. nicht verdünnten Harnes 0,1 grm. Zucker gefunden, also in 100 Ccm. nicht verdünnten Harnes sind $\frac{100.\ 0,1}{1,69}$ grm. oder 5,92 grm. Harnzucker enthalten.

§. 67.

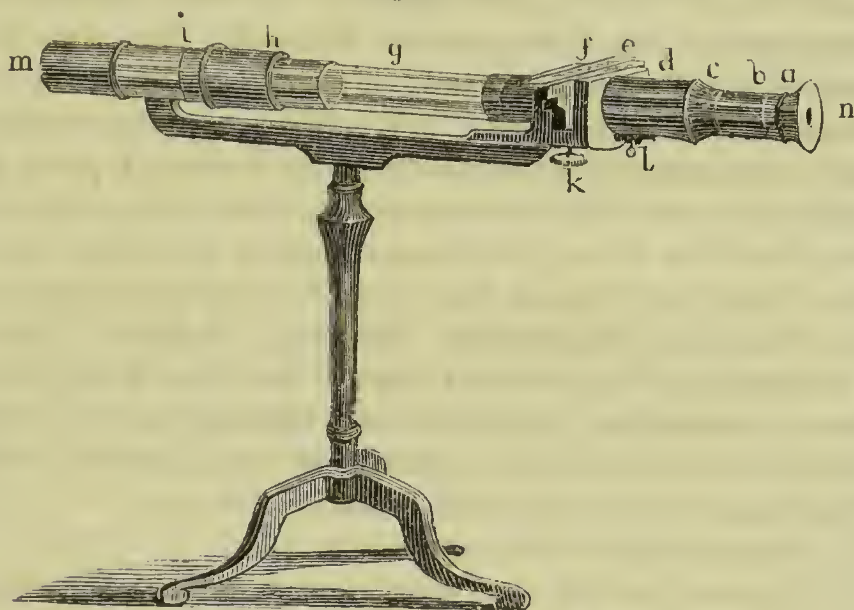
II. Bestimmung des Harnzuckers mit dem Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat.

Die Eigenschaft der Harnzuckerlösungen, die Polarisationsebene im Verhältniss der Dicke der vom polarisirten Lichte durchwanderten Zuckerschicht nach rechts zu drehen kann zur ausserordentlich schnellen und genausten Bestimmung der in einer Flüssigkeit vorhandenen Zuckerquantität benutzt werden. Bei weitem die schärfste Messung dieser Drehung der Polarisationsebene durch Flüssigkeiten gestattet das von Ventzke verbesserte Soleil'sche Saccharimeter; es werden daher in der folgenden Auseinandersetzung nur die Operationen mit diesem Apparate beschrieben und die hierbei zu beobachtenden Cautelen angegeben.

Zur Ausführung einer genauen Messung mit dem Polarisationsapparat ist eine starke, möglichst weisse Lichtquelle erforderlich; am Besten dient zur Beleuchtung eine kreisförmige Oel- oder Steinkohlerölflamme, welche durch eine Einbiegung des Cylinders concentrirt ist. Ein aussen geschwärzter Thoncylinder, welcher an einem seitlichen Ausschnitt ein kurzes Ansatzrohr trägt, umgiebt Flamme und Glascylinder und dient dazu, die in seinem Innern befindliche Flamme allein durch den seitlichen Ausschnitt Licht nach dem Polarisationsapparat senden zu lassen und alle seitliche Beleuchtung zu vermeiden.

Der Soleil-Ventzke'sche Polarisations-Apparat (*Fig. 17.*) besteht aus einem Doppelspathkrystall *i* als Polariseur und zwei Nikol'schen Prismen, welche alle ein und dieselbe Linie zur optischen Axe haben; das eine Nikol'sche

Fig. 17.



Prisma *a* ist um seine horizontale Achse drehbar, das andere *d*, der Analyseur des Apparates, ist als feststehend anzusehen. Ausserdem befinden sich im Apparate Quarzplatten und zwar die Soleil'sche Doppelplatte *h*, deren eine Hälfte die Polarisationsebene eben so weit nach links, als die andere nach rechts dreht. Bei *f* befindet sich eine das ganze Gesichtsfeld deckende Platte aus linksdrehendem Quarz, bei *e*, zwischen *f* und *d*, liegen 2 seitlich horizontal vorschiebbare aber vertical stehende Compensationsprismen aus rechtsdrehendem Quarze, welche durch Zahnstangen und ein Zahnrad *k* so verschoben werden können, dass das den Apparat durchwandernde polarisirte Licht eine dickere oder dünnere Schicht von rechtsdrehendem Quarze

passirt. Bei einer bestimmten Stellung dieser Compensatoren wird die Linksdrehung der Platte *f* durch die Compensatoren gerade compensirt und der scheinbare Effect der Quarzplatten zusammen ist = 0. Die beiden Compensatorprismen tragen oben eine Scala und Nonius; der 0-strich des Nonius fällt mit dem der Scala zusammen, wenn gerade jene Compensation stattfindet, ohne dass eine andere die Polarisationsebene drehende Substanz in den Apparat eingeschaltet ist. Im Kopfe des Apparates befindet sich noch ein kleines Fernrohr (*b c*), welches je nach der grösseren oder kleineren Entfernung *b* von *c* für jedes Auge das deutliche Sehen der Doppelplatte *h* vermittelt, wenn das Licht den Apparat von *m* nach *n* durchwandert und das Auge des Beobachters sich bei *n* befindet. Durch Drehung des Nikolschen Prisma *a* um seine Achse erhält man verschiedene Helligkeit und Färbung des Gesichtsfeldes. Die Farben beider Hälften des Gesichtsfeldes bleiben einander gleich bei dieser Drehung, wenn

1) der Compensator auf 0 steht, und

2) keine anderen die Polarisationsebene drehenden Substanzen eingeschaltet sind. Die Farben beider Hälften sind jedoch nicht gleich, wenn eine dieser beiden Bedingungen nicht erfüllt ist. *)

Man untersucht Flüssigkeiten im Polarisationsapparate, indem man sie in 100mm oder 50mm langen Röhren *g*, welche an den Enden durch Glasplatten geschlossen werden, zwischen *f* und *h* in der Weise in den Apparat so einschaltet, dass die Axe der Röhre mit der Axe des Apparates zusammenfällt. Diese Röhren werden nach Oeffnung des einen Endes der Röhre mit der zu untersuchenden Flüssigkeit

*) Ueber die Principe der Soleilschen Doppelplatte, des Compensator u. s. w. vgl. Buff, Kopp, Zamminer, Lehrb. der physik. und theor. Chemie. Braunschw. 1857. Seite 429.

möglichst genau gefüllt, dann die verschliessende Glasplatte aufgeschoben (Luftblasen sind meist sehr leicht zu vermeiden) und nun die Messingkappe aufgeschraubt, welche mittelst eines Caoutschoucringes die Glasplatte gegen den abgeschliffenen Rand der Röhre drückt. Durch zu festes Zusammendrücken der schliessenden Glasplatten können leicht Fehler in der Beobachtung entstehen. Nach dem Gebrauche sind beide Kappen und Glasplatten abzunehmen, die Röhre und Glasplatten sorgfältig zu reinigen, zu trocknen und dann die Platten und Kappen lose aufzuschrauben. Nur beim Gebrauche schraubt man erst die eine Kappe fester, nimmt die andere ab und füllt u. s. w.

Ausführung der Bestimmung mit dem Apparate.

Man stellt zunächst den Apparat so auf, dass der hellste Theil der Flamme durch den Ausschnitt des Thoncylinders sein Licht in der Axe des Apparates zum Auge des Beobachters sendet, indem man das Ende *m* des Apparates nahe vor die kurze Ansatzröhre des Thoncylinders bringt. Man dreht dann, indem man durch den Apparat sieht, das Nikolsche Prisma (nach richtiger Einstellung des Fernrohres bis zum deutlichen Erscheinen der verticalen Linie der Doppelplatte) und sucht eine helle Farbe, welche die grösste Empfindlichkeit zeigt, d. h. deren geringste Aenderung durch das Auge wahrgenommen wird; ein helles Rosaroth wird diesem Zwecke meist am Besten entsprechen. Ist diese Farbe eingestellt, so dreht man durch Bewegung des Griffes *k* den Compensator hin und her, bis die Färbung beider Hälften des Gesichtsfeldes vollkommen gleich zu sein scheint. Dann beobachtet man, ob der 0-strich der Scala mit dem 0-strich des Nonius genau zusammenfällt; wiederholt diese ganze Untersuchung einige Male und überzeugt sich auf diese Weise, ob der 0-Punkt der Scala richtig sei.

Ist man in Folge mehrerer derartiger Untersuchungen überzeugt, dass diese Stellung des 0-Punktes nicht ganz richtig ist, so wird derselbe corrigirt, indem man das Nikolsche Prisma *d* mittelst des Schlüssels *l* etwas dreht, während der Compensator auf 0 steht, bis die Färbung beider Hälften vollkommen gleich ist. Es ist dies jedoch äusserst selten nöthig, und der 0-Punkt wird sich meist Jahrelang constant erhalten.

Ist der 0-Punkt richtig eingestellt, so füllt man jetzt eine 100mm lange Röhre mit der vollkommen klaren Flüssigkeit. Ist die Flüssigkeit sehr gefärbt, so ist es nicht möglich, eine Bestimmung auszuführen; oft kann man bei schwacher Trübung, die nicht zu entfernen ist, genauere Bestimmungen erhalten, wenn man die Flüssigkeit in nur 50mm langen Röhren untersucht. Ist die Färbung nicht allzu stark, so thut sie der Genauigkeit der Bestimmung nur wenig Eintrag und macht auf keinen Fall eine Correction nöthig. Man fügt die Röhre zwischen *f* und *h* in den Apparat ein, sucht wieder die möglichst empfindliche Farbe während des Beobachtens durch Drehung von *a* und erkennt nun, ob eine Drehung der Polarisationsebene stattfindet, indem man durch Verschieben des Compensator den beiden Gesichtshälften vollkommen gleiche Färbung giebt. Ist dies geschehen, so liest man auf der Scala des Compensator ab. Steht der 0-strich des Nonius rechts von 0-strich der Scala, so ist die untersuchte Flüssigkeit eine rechtsdrehende, steht er links vom 0-strich der Scala, so ist sie linksdrehend, fallen dagegen beide zusammen, so befinden sich in der untersuchten Flüssigkeit keine wahrnehmbare Quantitäten von Substanzen, welche Drehung der Polarisationsebene bewirken, oder es sind Substanzen in der Lösung, von denen die Linksdrehung der einen die Rechtsdrehung andererer genau aufhebt.

Die Scala zeigt den Zuckergehalt in Grammen, der Nonius die Zehntel derselben an, welche in 100 Ccm der Lösung enthalten sind, von welcher eine 100mm lange Schicht im Polarisationsapparate untersucht ist, wenn die Färbung beider Gesichtshälften bei der Beobachtung vollkommen gleich gemacht war. War nur eine 50mm lange Schicht untersucht, so ist die Angabe der Scala und des Nonius mit 2 zu multipliciren, um die in 100 Ccm. enthaltenen grm. Zukker zu finden.

Es erfordert nur kurze Uebung, um die Einstellung der Farbe beider Seiten des Gesichtsfeldes genau auszuführen, wenn das Auge des Beobachters überhaupt hinlängliche Empfindlichkeit für Farbenunterschiede besitzt. Man wiederholt die Bestimmung einer Flüssigkeit mehrmals, indem man den Compensator wieder auf 0 stellt und während des Hindurchsehens unter Balanciren der Farben beider Gesichtsfeldhälften durch Hinundherschieben des Compensator genaue Gleichheit der Farbe wiederherstellt und auf der Scala abliest.

Ist der zu untersuchende Harn nicht vollkommen durchsichtig, so ist er ein- oder mehrmals zu filtriren; ist seine Farbe zu dunkel, so untersucht man in 50mm langer Röhre und multiplicirt die Angabe der Scala mit 2, ist auch auf diese Weise nicht hinlängliche Genauigkeit zu erzielen, so filtrirt man durch frischgeglühte Blutkohle und untersucht das Filtrat. In vielen Fällen ist auch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd zu empfehlen. Von den im Harne vorkommenden Substanzen haben noch einen Einfluss auf die Drehung der Polarisationsebene Albumin und Gallensäuren. Die letzteren kommen höchstens in so unerheblichen Quantitäten im Harne vor, dass sie hierbei nicht zu berücksichtigen sind. Ist Albumin zugegen, so befreit man 100 Ccm. durch Kochen, Zusatz von ein wenig Essigsäure vom Albumin, filtrirt, misst die Quantität des Filtrates, untersucht

im Polarisationsapparate jetzt den Zuckergehalt des Filtrates und berechnet es auf den ursprünglichen Harn. z. B. 100 Ccm. Harn geben hierbei 85 Ccm. Filtrat von 2,6 grm. Zucker für 100 Ccm., dann befanden sich im ursprünglichen Harne in 100 Ccm. $\frac{85.\ 2,6}{100}$ oder 2,2 grm. Zucker.

§. 68.

Nachweis und quantitative Bestimmung des Albumin im Harne.

Eine kleine Portion Harn wird gekocht, ein entstehender weisser Niederschlag oder Trübung kann von Albumin oder phosphorsauren Erden herrühren; löst sich dieser Niederschlag nicht auf Zusatz von Salpetersäure oder entsteht ein Niederschlag sofort auf Zusatz dieser Säure, so bestehen solche Niederschläge aus Albumin. Zur Controle kocht man eine andere kleine Portion Harn, fügt einen oder ein Paar Tropfen Essigsäure und dann schwefelsaure Natronlösung hinzu, ein flockiger Niederschlag zeigt Albumin an.

Zur quantitativen Bestimmung des Albumin dient am Besten die Untersuchung des klaren Harn im Polarisationsapparate. Die Untersuchung geschieht hier ganz in derselben Weise, als es vom Harnzucker angegeben ist, und zwar giebt die Scala auf dem Compensator das Gewicht Albumin in 100 Ccm Harn in Grammen an, wenn man vom 0-punkt der Scala ab nach links rechnet, während bei dem Harnzucker nach rechts hin gezählt wurde; auch die Zehntelgramme, welche der Nonius angiebt, müssen von rechts nach links gelesen werden.

Eine Schicht Albumin, deren Gewicht gleich der einer Harnzuckerschicht ist und welche mit letzterer gleiche Länge und Breite hat, dreht etwa ebenso stark die Polarisationsebene, als diese Schicht von Harnzucker, aber in entgegengesetzter Richtung, mit andern Worten: die Stärke der Drehung beider steht im geraden Verhältnisse ihrer

specifischen Gewichte, die Richtung der Drehung dagegen der einen ist der der andern Substanz entgegengesetzt. Eine Flüssigkeit, welche in 100 Ccm. 2 grm. Harnzucker und 2 grm. Albumin enthält, übt keinen Einfluss auf die Lage der Polarisationsebene; eine Flüssigkeit, welche in 100 Ccm. 10 grm. Harnzucker und 2 grm. Albumin enthält, dreht die Polarisationsebene so weit nach rechts, als eine Lösung, welche kein Albumin, aber 8 grm. Harnzucker auf 100 Ccm. Flüssigkeit enthält.

Flüssigkeiten, welche Zucker und Albumin zugleich enthalten, werden mit dem Polarisationsapparate zunächst untersucht, die Drehung notirt, dann das Albumin durch Kochen von 100 Ccm. derselben mit etwas Essigsäure von Albumin befreit und nun auf Zucker untersucht, vergl. §. 67 am Ende. Aus beiden Bestimmungen ergiebt sich dann leicht die Quantität des Albumin. War die Drehung bei 100mm Länge der Flüssigkeitsschicht = 7,6 Scalentheile, und ergab sich nach Ausfällung des Albumin ein Gehalt des Harn von 8,2 grm. Zucker in 100 Ccm., so enthielt der Harn 0,6 grm. Albumin in 100 Ccm.

Die Vorarbeiten zur Untersuchung albuminhaltigen Harnes im Polarisationsapparat auf Albumin beschränken sich auf sorgfältige Filtration und, wenn diese nicht vollständige Klarheit bewirkt, Zusatz von ein Paar Tropfen Essigsäure und nöthigenfalls abermalige Filtration. Ist Hämatoglobulin in etwas erheblicher Menge zugegen oder Gallenfarbstoffe oder sehr viel Harnfarbstoffe, so wird die Bestimmung zuweilen unmöglich. Bei einiger Uebung erhält man übrigens Resultate in den Bestimmungen, welche bei mehrfacher Wiederholung mit derselben Flüssigkeit höchstens um $\frac{1}{10}$ Scalentheile von einander differiren.

Bestimmung des Albumingehaltes eines Harn durch Wägung.

A. Scherer's Methode.

Man misst vom filtrirten Harn 30 oder 50 oder 100 Ccm. ab, bringt diese Quantität in eine geräumige Porcellanschale, erhitzt über kleiner Flamme unter gutem Umrühren zum Kochen, fügt vorsichtig einige Tropfen Essigsäure hinzu, bis das Coagulum flockig geworden ist (geschieht dies bei stark saurem Harne ohne Essigsäure, so fügt man keine Essigsäure hinzu) filtrirt noch warm durch ein kleines gewogenes Filter, sammelt auf demselben das Coagulum, wäscht gleich nach dem Ablaufen der Flüssigkeit mit warmem Wasser, zuletzt mit etwas Alkohol sorgfältig aus, trocknet dann Filter und Coagulum im Luftbade bei 120° und wägt nach dem Erkalten (vgl. §. 50). Verbrennt dann im Porcellantiegel Filter und trocknes Albumin, wägt die Asche und zieht ihr Gewicht (nach Abzug der Filterasche) vom Gewichte des Albumin ab.

Bei dieser Bestimmung geht stets ein wenig Albumin verloren, da auch beim vorsichtigsten Ansäuren mit Essigsäure etwas Albumin gelöst wird und ohne Zusatz von Essigsäure selbst mit dem besten Filtrirpapiere meist keine gute Filtration zu erzielen ist. Ist der Harn sehr reich an Albumin, so verdünnt man ihn vor dem Kochen mit seinem einfachen oder doppelten Volumen Wasser.

B. Berzelius's Methode.

Am genausten erhält man das Gewicht des Albumin durch Eindampfen von 30 oder 50 Ccm. des filtrirten und mit Essigsäure angesäuerten Harnes im Wasserbade zur möglichsten Trockne und Extraction des Rückstandes mit heissem Wasser und Alkohol (vgl. unten Transsudate §. 79), Trocknen und Wägen des Albumin auf gewogenem Filter,

Veraschen und Abzug der Asche vom Gewicht des Albumin. Wegen der Schwerlöslichkeit der Harnsäureverbindungen ist anhaltend mit heissem Wasser zu extrahiren.

§. 69.

Untersuchung des Harn auf Hämatin.

Ein Harn, welcher Hämatin enthält, ist nie frei von Albuminstoffen und liefert ein graubraunes Coagulum beim Kochen. Während Ammoniak den Harnfarbstoff heller färbt, wird eine durch Hämatin bewirkte Färbung durch Aetzalkalien nicht verändert. Im Uebrigen vgl. Farbstoffe, besonders Hämatin in der I. Abtheilung §. 40. Die Bestimmung der Quantität des Hämatin in einem Harne ist nicht genau ausführbar, da die Farbstoffe des Harnes zugleich zugegen sind und somit weder durch Eisengehalt der Asche des schwefelsauren Alkoholextractes, noch durch die Untersuchung der Farbe einer Schicht von bestimmter Dicke die Quantität des Hämatin gemessen werden kann. Diese letztere Methode möchte jedoch einigermassen genaue Schätzung ermöglichen und man würde dann ebenso verfahren müssen, als bei der Bestimmung des Hämatingehaltes im Blute, vgl. hierzu unten die Untersuchung des Blutes auf Hämatin.

§. 70.

Untersuchung auf Gallensubstanzen im Harne.

Die Prüfung auf Gallenfarbstoff geschieht nach den in der I. Abtheilung gegebenen Vorschriften.

Die Prüfung auf Cholalsäure und ihre Verbindungen wird bei directer Untersuchung nach Pettenkofer's Methode wohl stets ein ungenügendes Resultat geben, da diese Probe nur dann gelingt, wenn wenig durch concentrirte Schwefelsäure braun gefärbte Substanzen und relativ hierzu viel Cholalsäure vorhanden ist. Dagegen lässt sich das Vorhandensein der Gallensäuren ermitteln, wenn man mög-

lichst viel (mindestens 300 Ccm.) Harn mit Kalkmilch zum Kochen erhitzt, dann filtrirt, das Filtrat zum Syrup eindampft, dann Salzsäure in grossem Ueberschusse hinzufügt, in einer Schale eine halbe Stunde im Kochen erhält, dann im Wasserbade zum dicken Syrup abdampft, den Rückstand mit kaltem Wasser sorgfältig auszieht, filtrirt und wäscht, das Ungelöste mit Alkohol extrahirt, den Alkoholextract mit frischgeglühter Blutkohle entfärbt, filtrirt, im Wasserbade zur Trockne bringt und den Rückstand (Choloïdinsäure), mit einer Spur von Natronlauge gelöst, unter Hinzufügung von sehr wenig Zucker nach Pettenkofer's Methode prüft. Kann man mehr als ein Litre Harn auf diese Weise untersuchen, so erhält man oft deutliche Ablenkung der Polarisationsebene des polarisirten Lichtes nach rechts durch eine alkoholische Lösung dieser Choloïdinsäure.

Ist der zu prüfende Harn albuminhaltig, so ist das Albumin zunächst durch Kochen und etwas Essigsäure zu entfernen und das Filtrat nach der angegebenen Methode zu prüfen. Zu langes Kochen mit Salzsäure bildet aus der Choloïdinsäure Dyslysin.

§. 71.

Aufsuchung von Leucin und Tyrosin im Harne.

Ist der Harn albuminhaltig, so ist der ganz frische Harn durch Kochen und Hinzufügen von etwas Essigsäure zunächst zu coaguliren und abzufiltriren. Das Filtrat auf dem Wasserbade möglichst stark concentrirt, wird mit starkem Alkohol heiss extrahirt, so lange der Alkohol noch etwas löst, dann filtrirt, das Filtrat eingedampft und zur Krystallisation einige Tage kalt gestellt. Ist Leucin vorhanden, so krystallisirt es in Körnern heraus. Man sammelt die Kugeln, welche man für Leucin hält, trocknet sie mit Filtrirpapier ab, löst sie dann im Wasser und krystal-

lisirt sie um. Hinsichtlich der weiteren Prüfungen siehe I. Abtheilung §. 21 (man prüfe sie zugleich auf Tyrosingehalt nach §. 27). Der in Alkohol nicht gelöste Theil des Harnrückstandes wird mit mässig verdünnter Salzsäure übergossen und 24 Stunden stehn gelassen, die gefällte Harnsäure abfiltrirt, das Filtrat mit Ammoniak stark alkalisch gemacht und einige Stunden stehn gelassen, filtrirt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand durch kalten, schwachen Alkohol von Chlorammonium u. s. w. befreit und dann nach §. 27 auf Tyrosin untersucht*).

§. 72.

Harnsedimente.

Zur mikroskopischen Untersuchung der Harnsedimente lässt man den Harn einige Stunden stehn, giesst dann die Flüssigkeit oben ab, oder nimmt mit einer Pipette etwas vom Niederschlage vom Boden des Gefässes auf. Zellen und ihre Derivate als Körnchenzellen, Blut-, Epithelzellen sind als morphotische Theile hier nicht in Betracht gezogen; ausser ihnen zeigen aber mehrere chemische Bestandtheile von Harnsedimenten charakteristische Formen: Harnsäure, oxalsaurer Kalk, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, Cystin, zuweilen harnsaures Natron, harnsaures Ammoniak. Von diesen lösen sich in Essigsäure nur die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, der amorphe phosphorsaure Kalk, der kohlensaure Kalk (Pferde-, Kaninchen- u. s. w. Harn). Die harnsauren Salze werden unter allmähliger Krystallisation der Harnsäure gelöst. Gerinnsel von Fibrin oder von Schleim unterscheidet man durch ihr Verhalten gegen Essigsäure. In Ammoniak löst sich nur Cystin. In Natronlauge lösen sich Harnsäure, harnsaure

---

*) Verf. muss freilich gestehn, bis dahin nie Tyrosin in irgend einem Harne gefunden zu haben.

Salze. In Salzsäure dagegen phosphorsaurer Kalk, kohlensaurer Kalk, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, oxalsaurer Kalk, während den harnsauren Salzen nur das Alkali entzogen wird. Sedimente, welche aus mehreren verschiedenen Stoffen bestehn, wie sie gewöhnlich zur Beobachtung kommen, können folgendermassen untersucht werden:

Das Sediment wird mit etwas Wasser oder Harn, aus dem es sich abgeschieden hat, bis etwa 50° erwärmt, dann schnell filtrirt; ein im Filtrate allmählig sich abscheidender Niederschlag besteht aus harnsauren Salzen. Das Ungelöstgebliebene mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, stehn gelassen, giebt Abscheidung von Harnsäure, wenn diese zugegen ist. Die abfiltrirte Lösung mit Aetzammoniak übersättigt giebt phosphorsaure Erden und oxalsauren Kalk im Niederschlage, welche durch Behandlung mit Essigsäure von einander getrennt werden. Die ammoniakalische Lösung nach der Filtration im Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt hinterlässt Cystin ungelöst.

Ein deutlich sauer reagirender Harn kann nur Sedimente von oxalsaurem Kalke, Harnsäure, harnsauren Salzen und Cystin enthalten. Ein alkalisch reagirender Harn nur harnsaures Ammoniak, oxalsauren Kalk und phosphorsaure Erden. Ein alkalischer Harn ist stets trübe und sedimentirend; ein neutraler Harn kann im Sedimente alle Bestandtheile enthalten, die überhaupt in Sedimenten vorkommen, z. B. Harnsäure neben phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Die nach der obigen Methode getrennten Substanzen sind noch durch einzelne Proben zur Bestätigung zu untersuchen. Die quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile geschieht nach der Methode der Bestimmung

von Bestandtheilen der Blasensteine (siehe unten Untersuchung der Concretionen).

§. 73.

Combinationen der Untersuchungsmethoden auf verschiedene Stoffe in einem Harne.

Ist hinreichendes Material zur Untersuchung vorhanden, so wird es meist vorzuziehen sein, für die einzelnen Bestimmungen ebenso viele einzelne Portionen Harn in Arbeit zu nehmen, ist dagegen das Material beschränkt, so sucht man zunächst quantitative Trennung der einzelnen Substanzen von einander in einer Quantität Harn zu erzielen und hierzu ist folgender Weg zu empfehlen:

Sind Zucker und Albumin zugegen, so bestimmt man sie wo möglich durch den Polarisationsapparat, da diese Untersuchung, mit Vorsicht ausgeführt, keine Verluste an Untersuchungsmaterial mit sich führt. Das coagulirte Albumin kann dann noch nach Scherer's Methode bestimmt werden. Nachdem man das Filtrat auf Zucker untersucht hat, wird es nach vorsichtiger Reinigung der Röhre gemessen und in 2 gemessene Theile getheilt; einen Theil versetzt man mit Barytlösung und titrirt darin den Harnstoff, den andern Theil (den grösseren) dampft man nach dem Neutralisiren in der Hitze mit kohlensaurem Natron im Wasserbade auf ein kleines Volumen ein, versetzt mit Oxalsäure im Ueberschusse und lässt 24 Stunden stehn, die ausgeschiedene Harnsäure und Hippursäure werden auf gewogenem Filter gesammelt, etwas mit Wasser gewaschen. Das Filtrat kann zur Titrirung des Chlor oder zur Bestimmung der Phosphorsäure benutzt werden, wenn man das Filtrat im Wasserbade zur Trockne bringt, verkohlt, mit Wasser extrahirt und im Wasserextract der Kohle in gewöhnlicher Weise das Chlor titrirt oder mit Chlor-

ammonium, schwefelsaurer Magnesia und Aetzammoniak die an Alkali gebundene Phosphorsäure fällt u. s. w.

Harnsäure und Hippursäure, welche auf gewogenem Filter gesammelt sind, werden noch feucht mit Alkohol gewaschen, die reine Harnsäure mit dem Filter getrocknet und gewogen, die alkoholischen Filtrate, die Hippursäure nach dem Abdampfen erhalten und gewogen.

Ist die Flüssigkeit nach Abfiltriren des coagulirten Albumin zu dunkel, als dass sie im Polarisationsapparate untersucht werden könnte, so ist eine dritte Portion zur Titrirung des Zuckers mit Kupferlösung abzutheilen, wenn überhaupt Zucker vorhanden ist.

Aus der Farbe des Albumincoagulum schliesst man auf vorhandene Blut- oder Gallenfarbstoffe.

IV. Methoden der Untersuchung des Blutserum, der Transsudate, Exsudate, des Blutes, des Chylus und der Lymphe.

§. 74.

Specifisches Gewicht, allgemeine Regeln.

Alle albuminhaltigen Flüssigkeiten unterliegen beim Stehen an der Luft einer allmähligen Zersetzung; für alle an ihnen vorzunehmenden Untersuchungen, bei denen es sich um leicht zersetzbare Stoffe, z B. Zucker oder Harnstoff u. s. w. handelt, ist es daher die erste Bedingung,

dass die Flüssigkeit frisch in Arbeit genommen wird. Die schnellste Veränderung erleiden die spontan gerinnenden Albuminstoffe, Fibrin und Syntonin, ihre quantitative Bestimmung ist daher sofort zu beginnen, sobald die Flüssigkeit den Organismus verlassen hat.

Die Reaction der Flüssigkeit prüft man auf die gewöhnliche Weise mit Lakmuspapier; man hüte sich vor Täuschungen bei hämatinhaltigen Flüssigkeiten, welche leicht saure Reaction simuliren; man entfernt vom eingetauchten Papier die anhängende hämatinhaltige Flüssigkeit mit der Spritzflasche, ehe man die Reaction beurtheilt. Nur in seltenen Fällen findet man saure Reaction, meist ist sie deutlich alkalisch.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts fibrinhaltiger Flüssigkeiten ist, wenn überhaupt ausführbar, nur im Piknometer möglich, da man die beginnende Gerinnung nicht sieht; defibrinirtes Blut, Chylus, Lymphe können gleichfalls nur im Piknometer (vgl. §. 51), klare fibrinfreie Flüssigkeiten dagegen mit dem Aräometer geprüft werden.

Die albuminartigen und die meisten Schleim-Stoffe können nur in der noch nicht gekochten und getrockneten Flüssigkeit qualitativ untersucht werden, die Analyse der übrigen Stoffe dagegen macht meist die Entfernung der Albumin- und Schleimstoffe nöthig. Im Ganzen zerfallen aber die sämmtlichen bis jetzt in den obigen Flüssigkeiten gefundenen Stoffe

1) in solche, welche beim Kochen und Trocknen unlöslich werden;

2) solche, welche in kochendem Alkohol löslich sind;

3) Stoffe, welche auch nach vollständigem Trocknen in der Hitze wieder in heissem Wasser, nicht in Alkohol gelöst werden.

Auf die Stoffe der 1. Klasse untersucht man die unveränderte Flüssigkeit selbst, die 2. Klasse bildet das Alkoholextract, die 3. Klasse das Wasserextract dieser Flüssigkeiten.

§. 75.

Qualitative Analyse der beim Kochen und Trocknen unlöslich werdenden Stoffe.

Albumin-, Schleim-, Farb-Stoffe.

1) Spontan gerinnende Stoffe werden im Blute, Transsudaten u. s w. aufgesucht, indem man diese Flüssigkeiten mit einem Glasstabe oder dergl. etwa 10 Minuten lang schlägt. Tritt hierbei keine wahrnehmbare Ausscheidung in Flocken und Fasern ein, so stellt man einen Theil der Flüssigkeit kalt zwei Tage lang zurück; haben sich auch dann keine Gerinnungen gebildet, so ist die Flüssigkeit frei von Syntonin und Fibrin. Sind dagegen Gerinnsel erhalten, so werden sie mit Wasser ausgewaschen, ein Theil derselben im Apparate Fig. 3. Seite 43 geprüft, bei welcher Temperatur die Coagulation eintritt, mit der übrigen Substanz die weiteren Reactionen zur Unterscheidung von Fibrin und Syntonin angestellt.

2) Zur Untersuchung auf die nicht spontan gerinnenden Albumin- und Schleimstoffe fügt man zu einer Probe der Flüssigkeit Essigsäure kalt im Ueberschusse und schüttelt um, ein flockiger Niederschlag, der unlöslich in Essigsäure ist, zeigt Mucin an; man filtrirt den Niederschlag ab, dampft das Filtrat kochend auf ein kleines Volumen ein und versetzt es dann mit schwefelsaurem Natron, ein flockiger Niederschlag bezeugt die Anwesenheit von Albuminstoffen. Eine andere Probe wird zum Kochen erhitzt, dann sehr vorsichtig allmählig Essigsäure hinzugefügt und wieder aufkochen lassen; entsteht ein flockiges Coagulum und wird die Flüssigkeit bei Zusatz einer ge-

wissen geringen Menge Essigsäure klar, so ist Albumin zugegen; ein flockiges Coagulum in trüber, durch geringeren oder grösseren Zusatz von Essigsäure nicht zu klärender Flüssigkeit deutet auf Paralbumin, Trübung allein ohne flockigen Niederschlag auf Spuren von Albumin oder Metalbumin; entsteht weder Niederschlag noch Trübung, so sind keine Albuminstoffe, ebensowenig Metalbumin zugegen. Bei Abwesenheit von Mucin und Albumin-Stoffen (in grösserer Menge) prüft man auf Metalbumin mit Essigsäure und Ferrocyankalium, eine andere Probe mit Alkohol im Ueberschusse u. s. w. Hat man durch die obigen Proben Andeutungen von dem einen oder andern Stoffe erhalten, so prüft man die Flüssigkeit nach den in I. Abtheilung angegebenen Methoden.

Bei Ausfällung der Albumin- und Schleimstoffe werden die Farbstoffe meist vollständig zugleich gefällt; so werden also der eigenthümliche grüne oder blaue uud gelbe Farbstoff des Serum und der Transsudate, das Hämatin und Cholepyrrhin in diesen Coagulis aufzusuchen sein.

Wird die ursprüngliche Flüssigkeit oder ein solches Coagulum durch Säuren grün, durch Salpetersäure und etwas salpetrige Säure grün, dann blau, violett u. s. w. gefärbt, so ist Cholepyrrhin zugegen; Hämatin bleibt in kalter Salpetersäure braun, oder das Coagulum graubraun. Die geringen Spuren der Serumfarbstoffe sind nach der Coagulation des Albumin (ohne dasselbe kommen sie nicht vor und vermehren sich beim Stehen unter Zersetzung von Albumin) nicht wieder aufzufinden. Hämatin kann aus dem getrockneten Coagulum durch schwefelsäurehaltigen Alkohol ausgezogen werden.

Ausser den Albumin-, Schleim- und Farb-Stoffen können sich in diesen Coagulis nur die unlöslichen Salze und Fette befinden. Zur Untersuchung der ersteren verascht

man das getrocknete Coagulum, die Fette extrahirt man mit kochendem Alkohol, den man heiss abfiltrirt.

§. 76.

Analyse des Alkoholextractes.

Das Alkoholextract des Serum, der Transsudate u. s. w. kann enthalten: Fette, Seifen, Harnstoff, Ammoniaksalze, Zucker, Gallensäuren, buttersaure, milchsaure, hippursaure Salze, Kreatin, Kreatinin, Leucin, von anorganischen Salzen besonders Chlornatrium. Zur Anfertigung des Alkoholextractes kann man verschiedene Wege wählen:

1) Man erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen (nach vorherigem Verdünnen mit Wasser, wenn sie sehr reich an Albuminstoffen ist), macht sie durch allmählig hinzugesetzte Essigsäure beim Kochen schwach sauer, fügt etwas gebrannten Gyps hinzu, lässt noch einige Minuten kochen, filtrirt dann durch Leinewand, dampft das Filtrat im Wasserbade zur Trockne ein, trocknet auch das Coagulum und extrahirt beide oder nur den Rückstand des ersteren mit kochendem Alkohol.

Diese Methode der Darstellung ist besonders geeignet, wenn es sich um Nachweis von Zucker, Leucin, Kreatin, Milchsäure handelt.

2) Man kocht die Flüssigkeiten, macht sie neutral oder schwach alkalisch und fügt Gyps hinzu, verfährt im Uebrigen wie in 1. Zum Nachweis der Buttersäure, Hippursäure, Gallensäuren, Seifen geeignet.

3) Zur Untersuchung auf Harnstoff, Zucker, Leucin ist es bei nicht allzugrosser Menge der Flüssigkeit zweckmässig, die Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von Alkohol und Ansäuern mit etwas Essigsäure zu kochen, heiss zu filtriren, das Filtrat im Wasserbade zur Trockne zu verdunsten und den Rückstand mit heissem starken Alkohol zu extrahiren.

4) Die leicht zersetzlichen Substanzen werden am Sichersten erhalten, wenn die zu untersuchenden Flüssigkeiten, mit etwas Essigsäure neutralisirt, bei sehr niedriger Temperatur (höchstens 40°) im Wasserbade oder über Schwefelsäure im Vacuum zur völligen Trockne verdunstet werden; man extrahirt dann den feinpulverisirten trocknen Rückstand mit Alkohol im Kochen, filtrirt heiss, reservirt das Ungelöste zur Anfertigung des Wasserextractes.

Da die Alkoholextractstoffe stets nur in geringer Menge sich in den Flüssigkeiten befinden, ist soviel als möglich vom Material in Arbeit zu nehmen.

Das Alkoholextract liefert einen fast farblosen Rückstand aus den meisten serösen Flüssigkeiten, wenn nicht die festen Bestandtheile desselben über 90° erhitzt sind; beim Trocknen auf kochendem Wasser erhält man braune Rückstände sowohl in angesäuerten als neutralen Flüssigkeiten.

Der beim Verdunsten des Alkoholextractes bei mässiger Temperatur im Wasserbade bleibende Rückstand wird zunächst mit Aether in einem Kolben oder Becherglas extrahirt, das Aetherextract abgegossen oder filtrirt enthält ausser den Fetten oft Harnstoff und Ammoniaksalze, und hinterlässt dann beim Verdunsten Krystallnadeln. Man trennt diese Salze durch Lösen in einigen Tropfen Wasser von den Fetten, filtrirt und untersucht das Filtrat theils mit Platinchlorid auf Ammoniak, theils durch Verdunsten bei mässiger Wärme über Schwefelsäure, mikroskopische Beobachtung der gebildeten Krystalle für sich und nach Zusatz von Salpetersäure auf Harnstoff. Auch Spuren von Leucin werden zuweilen in diesem Rückstande des in Wasser gelösten Aetherextractes vor Zusatz der Salpetersäure gefunden und zwar erscheinen die Leucinkugeln dann sehr deutlich als aus radial gestellten Blättchen zusammengesetzt. Die in obiger Weise getrennten

Fette werden in sehr wenig heissem Alkohol gelöst, durch Erkalten und Verdunsten zur Krystallisation gebracht, meist ist dann Cholesterin sofort an seiner Krystallform zu unterscheiden, die verseifbaren Fette und Fettsäuren (welche durch Zusatz der Essigsäure beim Ausfällen der Albuminstoffe aus Seifen frei gemacht sind) scheiden sich in Tropfen aus oder in Kugeln, welche aus radial gestellten Blättchen und Nadeln bestehn. Die Trennung der Fettsäuren und Glyceride siehe §. 16.

Von dem in Aether nicht gelösten Theile des Alkoholextractrückstandes untersucht man ein wenig in einigen Tropfen Wasser gelöst mittelst der Trommer'schen oder Böttcher'schen Probe auf Zucker (siehe §. 35); ergiebt sich bei diesen Proben eine deutliche Reduction, so ist es zu versuchen, bei hinlänglich vorhandenem Materiale aus einem grösseren Theile des Alkoholextractrückstandes den Zucker entweder für sich oder in Verbindung mit Chlornatrium, durch Lösen in absolutem Alkohol, wobei der grösste Theil des Chlornatrium ungelöst bleibt, Abdampfen des Filtrates zum Syrup und Stehenlassen des letzteren in einem Uhrglase zur Krystallisation, krystallinisch darzustellen. Einen andern Theil des Rückstandes kann man in etwas Wasser gelöst und mit wenig Bierhefe versetzt auf Gährung und deren Producte untersuchen, doch ist diese Probe nicht empfindlich genug, um sehr kleine Mengen Zucker zu entdecken. Im Uebrigen vgl. §. 35.

Zur Untersuchung auf die fetten Säuren, sowie Hippursäure, Milchsäure versetzt man einen Theil des in Aether nicht gelösten Alkoholextractrückstandes mit etwas verdünnter Schwefelsäure; Buttersäure, Baldriansäure u. s. w. werden dann am Geruche erkannt und können durch Destillation von den Uebrigen (die sich jedoch hierbei zersetzen) getrennt werden. Die fetten Säuren der 2. Gruppe (§. 11), sowie Milchsäure und Hippursäure wer-

den durch Schütteln der sauren Flüssigkeiten mit Aether in diesen übertragen und durch Abgiessen des Aethers von den schwefelsauren Salzen getrennt. Beim Verdunsten des Aethers scheidet sich die Hippursäure krystallinisch aus, man untersucht daher den Rückstand mikroskopisch; die syrupose Milchsäure sowie etwa in den Aether mit übergegangene Schwefel- oder Salzsäure werden durch Wasser von den fetten Säuren getrennt, die letzteren aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt und nach §. 11 untersucht. Die in Wasser gelöste Milchsäure wird mit kohlensaurem Kalke in der Wärme gesättigt, zur Trockne im Wasserbade verdunstet, der milchsaure Kalk aus dem Rückstande mit heissem Alkohol ausgezogen, die filtrirte alkoholische Lösung im Wasserbade zur Krystallisation verdunstet, die Krystalle nach §. 14 weiter geprüft.

Zur Untersuchung auf Gallensäuren kann man versuchen durch Fällen eines in Wasser gelösten Theils vom Alkoholextracte durch basisch essigsaures Bleioxyd, Abfiltriren und Lösen des Bleisalzes in heissem Alkohol, Zersetzung der klaren Lösung durch vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Natron, Abdampfen zur Trockne, Lösen des gallensauren Natron in wenig absolutem Alkohol und Ueberschütten mit viel Aether, dies Salz krystallisirt zu erhalten, doch ist es bei Weitem sicherer, zu verfahren, wie es beim Harne §. 70 angegeben ist, nachdem man den Alkoholextractrückstand durch Extraction mit Aether von Fetten befreit hat.

Die Anstellung der Pettenkofer'schen Probe mit der von Albuminstoffen befreiten serösen Flüssigkeit oder selbst des Alkoholextractrückstandes kann für sich allein kein entscheidendes Resultat geben, da auch Spuren von Albuminstoffen und Fette ähnlicher Färbungen bedingen können.

Zur Prüfung auf Kreatin und Kreatinin wird der Alkoholextractrückstand in etwas heissem Wasser wieder gelöst, filtrirt, das Filtrat mit etwas concentrirter wässriger Lösung von Chlorzink versetzt mehrere Tage stehn gelassen; einen entstehenden Niederschlag untersucht man nach §. 22 und 23.

Leucin trennt man von mehreren anderen Stoffen, besonders dem Kochsalz, durch Fällung der wässrigen Lösung des Alkoholextractrückstandes mit essigsaurem Bleioxyd, Stehenlassen 24 Stunden lang zum möglichsten Auskrystallisiren des Chlorblei, Filtriren, Fällen des Filtrates durch anhaltenden starken Strom von Schwefelwasserstoff, dann sofortige Filtration und Verdunstung des Filtrates zur Krystallisation*) vgl. §. 21.

Bernsteinsäure würde im Aetherextracte des Alkoholextractrückstandes aufzusuchen sein, wenn die Flüssigkeit vor der Verdunstung und Extraction des Rückstandes mit Alkohol saure Reaction hatte, im Wasserextracte dagegen wäre sie zu suchen, wenn die Flüssigkeit alkalisch gewesen war; das letztere ist vorzuziehn, da saure Flüssigkeiten beim Abdampfen leicht Bernsteinsäure verlieren können und ausserdem die Trennung der Bernsteinsäure von den Stoffen des Wasserextractes leichter gelingt, als von denen des Alkoholextractes.

§. 77.

Analyse des Wasserextractes.

Das Wasserextract kann enthalten: Proteïntritoxyd, Chondrin, Glutin, Tyrosin, (Taurin), Hypoxanthin, harnsaure, bernsteinsaure Salze, phosphorsaure, schwefelsaure

---

*) Chlorblei krystallisirt in Leucin ähnlichen Kugeln; Schwefelwasserstoff fällt Blei in Leucinlösung schwer und Chlorblei besonders schwer.

und salzsaure Salze. Alle diese Stoffe kommen im Blute, Transsudaten u. s. w., wenn überhaupt, dann nur in sehr geringen Mengen vor; es können daher nur Untersuchungen eines genügend grossen Materials (100 bis 12000 Ccm.) genügende Resultate liefern.

Zur Entfernung der Albuminstoffe ist es meist am zweckmässigsten, die Flüssigkeit durch Kochen und Ansäuren mit Essigsäure zu coaguliren. Blut und dergleichen concentrirte Flüssigkeiten sind vorher mit dem etwa 4fachen Volumen Wasser zu verdünnen. Man filtrirt dann, dunstet das Filtrat im Wasserbade zur Trockne ein, extrahirt den Rückstand heiss mit Alkohol, dann mit Wasser das vom Alkohol nicht gelöste. Wenn es sich um den Nachweis der Bernsteinsäure handelt, coagulirt man bei schwach alkalischer Reaction durch Gyps und Kochen der Flüssigkeit, filtrirt und verfährt dann wie oben. Auch die Methode 3. und 4. im vorigen Paragraphen zur Entfernung der Albuminstoffe sind zur Anfertigung des Wasserextractes brauchbar. Das Wasserextract wird dann zur Trockne oder zum dicken Syrup abgedampft, erkalten lassen; es krystallisirt meist viel Chlornatrium aus; man spült die Masse einige Male mit etwas kaltem Wasser ab unter Durchrühren mit dem Glasstabe. Die hierbei nicht gelösten Substanzen werden in wenig heissem Wasser gelöst und nach dem Erkalten untersucht, ob Gallertbildung eingetreten ist (Leimstoffe). Die von Salzen durch kaltes Wasser und Alkohol möglichst befreiten Substanzen löst man dann in etwas heissem Wasser, fügt Essigsäure hinzu, ein hierdurch entstehender Niederschlag wird abfiltrirt; er kann aus Chondrin oder Proteïntritoxyd bestehn, ein Zusatz von essigsaurem Natron löst Chondrin, nicht Proteïntritoxyd auf. Die vom Chondrin- oder Proteïntritoxyd-Niederschlage abfiltrirte essigsaure Lösung wird zur Trockne verdunstet, in etwas heissem Wasser wieder gelöst und dann mit Gerb-

säure u. s. w. (vgl. §. 43) auf Glutin geprüft. Tyrosin und Hypoxanthin, beide schwer löslich in kaltem Wasser, werden vom grössten Theile der Salze durch Waschen des Wasserextractrückstandes mit kaltem Wasser befreit, der Rückstand in etwas heissem Wasser gelöst und in einer Schale nach dem Erkalten einige Tage stehn gelassen, giebt Krystalle von Tyrosin und Körnchen von Hypoxanthin, welche mittelst der §§. 25 und 27 angegebenen Proben näher zu untersuchen sind.

Die Bernsteinsäure isolirt man durch Zusatz von ein wenig Salzsäure zum Wasserextractrückstande und Schütteln des Gemisches mit Aether. Die ätherische Lösung abgegossen und verdunstet, hinterlässt Nadeln von Bernsteinsäure, welche nach §. 9 geprüft werden. Der hierbei in Aether nicht gelöste Theil des Rückstandes wird mittelst der §. 33 angegebenen Proben auf Harnsäure untersucht, indem man zuerst die Krystalle derselben unter dem Mikroskope aufsucht, dann durch kaltes Aetzammoniak die übrigen Stoffe löst, filtrirt und mit dem ungelöst gebliebenen Rückstande die Murexidprobe anstellt.

Taurin könnte wohl in Alkohol oder Wasserextracten vorkommen und wäre dann durch seine Krystalle in den Verdunstungsrückständen, sowie durch die Schwefelbestimmung zu erkennen. Vgl. §. 19.

§. 78.

Quantitative Bestimmung der festen Stoffe und des Wassers in Serum u. s. w.

In ein kleines Porcellanschälchen, welches nebst aufliegender Uhrschale (als Deckel) gewogen ist, bringt man etwa 10 Ccm. Serum u. s. w., wägt das Ganze alsbald und verdampft dann bei abgenommenem Uhrglas auf dem Wasserbade zur Trockne. Wenn keine Wasserabgabe mehr zu

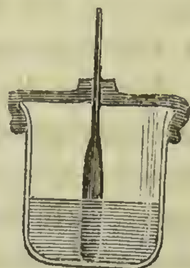
bemerken ist, erhält man den Rückstand einige Stunden, nöthigenfalls ein Paar Tage auf 100° oder (noch besser) man bringt es in das Vacuum über Schwefelsäure. Sobald der Rückstand hier möglichst getrocknet ist, erhitzt man im Luftbade auf 110° bis 120°, lässt über Schwefelsäure erkalten und wägt; erhitzt dann nochmals auf fast 120° und wägt nach dem Erkalten und wiederholt diese Procedur so lange, bis die letzte Wägung in ihrem Resultate mit der vorletzten übereinstimmt. Die Wägung ergiebt das Gewicht der festen Stoffe. Vermuthet man im Transsudate viel Harnstoff oder andere leicht zersetzbare Stoffe, so trocknet man höchstens bei 110° aber um so anhaltender. Der so gewonnene feste Rückstand dient sehr gut zur Bestimmung der in der Flüssigkeit enthaltenen Salze; zu dieser Bestimmung verascht man ihn in der §. 52 angegebenen Weise.

§. 79.

Quantitative Bestimmung des Fibrin in Blut, Plasma u. s. w.

Da das Schlagen des Fibrins sofort ausgeführt werden muss, sobald die fibrinhaltige Flüssigkeit ausser Circulation im Organismus kommt, so ist die Wägung dieser Flüssigkeit erst nach dem Schlagen derselben vorzunehmen. Der in *Fig. 18.* abgebildete Apparat, bestehend aus einem kleinen Bechergläschen, welches durch eine Kappe von Kautschuk geschlossen ist, erlaubt nun das Fibrin zu schlagen, ohne dass Verlust durch Verdunstung stattfinden kann. Die Kautschukkappe ist in der Mitte mit einem engen Röhrchen versehen, durch welches der Stiel eines Spatels von Fischbein gesteckt ist; der ganze Apparat wird gut getrocknet gewogen. In das Becherglas bringt man ein Quantum von etwa

Fig. 18.



40 Ccm. Blut oder Plasma u. s. w., von welchen man den Fibringehalt bestimmen will, setzt schnell die Kappe mit dem darin steckenden Spatel auf und schlägt nun das Fibrin durch schnelles Hinundherbewegen des Spatels etwa 10 Minuten lang. Man lässt dann etwa noch $\frac{1}{4}$ Stunde zur völligen Abkühlung stehen und wägt darauf den Apparat mit der Flüssigkeit. Der Weg zur Isolirung des ausgeschlagenen Fibrin wird jetzt ein verschiedener sein, je nachdem man eine klare Flüssigkeit, z. B. Plasma, oder eine Flüssigkeit, welche Zellen u. s. w. suspendirt enthält, von dem Fibrin zu trennen hat. Klare Flüssigkeiten erlauben sofortige Filtration durch ein gewogenes Filter, auf dem man das Fibrin sammelt; Flüssigkeiten, welche suspendirte Theile enthalten, z. B. Blut, sind nicht sogleich zu filtriren, sondern zunächst durch Abgiessen vom Fibrin zu trennen. Man schüttet dann Wasser auf das Fibrin, rührt damit das Fibrin um, lässt einige Zeit absetzen, giesst dann das Wasser ab, bringt eine neue Portion Wasser auf das Fibrin, rührt um, lässt absetzen und giesst ab u. s. w. so lange, bis das Wasser nach kurzem Stehen mit dem Fibrin keine Trübung mehr zeigt. Dann bringt man das Fibrin vollständig auf ein gewogenes Filter, wäscht es noch möglichst mit Wasser aus und zuletzt ein paar Mal mit kochendem Alkohol, welcher dem Fibrin mitgerissenes Fett entzieht. Man trocknet dann das Filter mit dem Fibrin im Luftbade bei 110° bis 120°, lässt über Schwefelsäure erkalten und wägt. Es ist leicht ersichtlich, wie dann die Berechnung des Fibringehaltes ausgeführt wird.

Mit der Bestimmung des Fibringehaltes im Blute lässt sich passend die des Hämatins vereinigen; es dient zur letzteren das vom Fibrin abgegossene Blut und Waschwasser. Findet schnelle Senkung der Blutzellen statt, so kann auch das abgegossene Blut zur Analyse des Blutes dienen. Vgl. unten §. 83 und 85.

Da die Transsudate meist sehr arm an Fibrin sind, so ist es zweckmässig, eine möglichst grosse Quantität zur Fibrinbestimmung schnell abzumessen (z. B. 1 Litre) und dann unbedeckt mit einem Stabe das Fibrin auszuschlagen; im Uebrigen verfährt man wie oben.

Um das Blutplasma zu erlangen, lässt man möglichst viel Blut in ein etwas erwärmtes, vollkommen trocknes Cylinderglas von etwa 2 Zoll Durchmesser fliessen, unter möglichster Vermeidung von Schaum, hält eine trockne Pipette von etwa 30 Ccm. Inhalt bereit, während man das Blut einige Minuten ruhig stehen lässt. Senken sich die Blutzellen während einiger Minuten, so dass eine Schicht von etwa 2 bis 3 Linien oben frei von Blutzellen wird, so nimmt man vorsichtig mit der Pipette soviel als möglich vom Plasma ab und lässt es in den Fibrinapparat fliessen. Ist binnen 5 Minuten keine deutliche Senkung im Blute wahrzunehmen, so ist es mit den jetzt bekannten Mitteln nicht möglich, eine Trennung von Plasma zu erhalten.

§. 80.

Bestimmung des Mucin und Albumin im Blutserum, Transsudaten u. s. w.

1. Bestimmung des Mucin.

Die schleimhaltige Flüssigkeit wird mit einem Ueberschusse von Acetum concentratum kalt übergossen, gut umgerührt und geschüttelt, stehen gelassen, die klare Flüssigkeit über dem Niederschlage wird abgegossen und von Neuem Acetum concentratum aufgegossen, absetzen lassen, abgegossen u. s. w., endlich der Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht und mit verdünnter Essigsäure noch ausgewaschen, mit kochendem Alkohol werden noch die etwa zurückgehaltenen Fette ausgewaschen, dann

das Filter mit dem Mucin getrocknet in gewöhnlicher Weise und gewogen.

Zur Analyse der Synovia und ähnlicher mucinhaltiger Flüssigkeiten nimmt man etwa 30 Ccm. Die essigsauren vom Mucin abgegossenen und abfiltrirten Flüssigkeiten können noch zur Bestimmung des Albumin u. s. w. dienen.

2 Bestimmung des Albumin in durchsichtigen, wenig gefärbten Transsudaten, Blutserum u. s. w.

Im Blutserum und Transsudaten bestimmt man mittelst des Polarisationsapparates den Gehalt an Albumin in derselben Weise, wie dies vom Harne angegeben ist. Ist die Flüssigkeit nicht vollkommen klar, so versucht man zunächst durch ein- oder mehrmaliges Filtriren der Flüssigkeit die Trübungen zu entfernen, und wenn dies nicht gelingt, durch ein Paar Tropfen Natronlauge die Klärung zu bewirken. Ist auch hiermit keine vollständige Klarheit erreicht, so verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser die mit Natronlauge versetzte Flüssigkeit und filtrirt. Eine Aenderung in der Drehung der Polarisationsebene durch das Albumin wird durch den Zusatz von Natronlauge nicht bewirkt, nur wenn Albumin mit starker Natronlauge gekocht wird, findet schnelle Abnahme der Drehung bis etwa auf die Hälfte der früheren Stärke der Drehung statt. Flüssigkeiten, welche Schleim neben Albumin enthalten, zeigen eine Drehung, welche der Summe von Mucin und Albumin entspricht. Starke Färbungen der Lösungen durch Hämatin oder Gallenfarbstoffe machen die Untersuchung im polarisirten Lichte unmöglich; Trübungen durch suspendirte Fettmolecule werden durch Schütteln mit Aether oft sehr vollständig entfernt. Hinsichtlich der weiteren Vorsichtsmassregeln für diese Untersuchung siehe Untersuchung des Harnes, §. 69.

3. Bestimmung des Albumingehaltes nach Scherer durch Wägung.

Etwa 30 bis 50 Ccm. Wasser werden in einer Porcellanschale zum Kochen erhitzt und in das kochende Wasser eine kleine abgewogene oder gemessene Menge des zu untersuchenden Serum u. s. w. eingetragen; man erhält einige Minuten lang im Kochen, während man mit einem Glasstabe verdünnte Essigsäure so lange hinzuspritzt, bis die Gerinnung des Albumin grossflockig und die Flüssigkeit klar erscheint, filtrirt dann durch ein gewogenes Filter, wäscht mit Wasser, endlich mit heissem Alkohol aus, trocknet das Filter mit dem Albumin im Luftbade bei 120°, lässt erkalten und wägt.

Die Resultate fallen immer ein wenig zu niedrig aus, da ein wenig Albumin in Lösung bleibt.

§. 81.

Bestimmung des Zuckers im Blute, Transsudaten u. s. w.

Zur Entfernung der Albuminstoffe benutzt man die §. 76 zur Darstellung des Alkoholextractes angegebenen Methoden, wäscht das Albumincoagulum sorgfältig mit kaltem Weingeist aus, dampft die Filtrate bei 70° bis 80° zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit kaltem Alkohol, filtrirt und wäscht aus. Das Filtrat, wieder eingedampft, kann wie ein Harn auf Zucker untersucht werden. Um mit dem Polarisationsapparate die Bestimmung auszuführen, beurtheilt man bereits vor dem Abdampfen des Alkoholextractes, ob eine Entfärbung durch Kohle erforderlich sein wird; diese letztere ist leider nicht immer zu vermeiden. Ist die Lösung sehr deutlich gefärbt, so bringt man frisch geglühte, noch warme Thierkohle je nach der Farbe der Flüssigkeit mehr oder weniger in den Extract, erhitzt im Wasserbade zum gelinden Sieden und filtrirt, dunstet das

Alkoholextract dann auf ein kleines Volumen ein und untersucht die Flüssigkeit, nachdem man ihr Volumen gemessen hat, im Polarisationsapparate nach den beim Harne §. 66 gegebenen Vorschriften. Die Berechnung ist sehr leicht anzustellen, z. B. 100 Ccm. Blutserum mit ein Paar Tropfen Essigsäure und 200 Ccm. Weingeist ist zum Kochen erhitzt, erkalten lassen, filtrirt, das Filtrat vorsichtig eingedunstet, der Rückstand mit Weingeist erschöpft und mit Blutkohle entfärbt, das Filtrat auf ein kleines Volumen verdunstet. Das Volumen des concentrirten Alkoholextractes beträgt 11,5 Ccm., und seine Drehung in einer 100mm langen Röhre im Polarisationsapparate untersucht, ist = 0,4 der Ventzke'schen Scala. In 11,5 Ccm. des concentrirten Alkoholextractes sind also $\frac{11,5 . 0,4}{100}$ = 0,046 grm. oder in 100 Ccm. Serum 0,046 grm. Harnzucker, da ja das Alkoholextract den ganzen Zuckergehalt von 100 Ccm. Serum enthalten soll.

Zur Titrirung des Zuckers mit der Kupferlösung ist das Alkoholextract zur Trockne zu verdunsten und in wenig destillirtem Wasser der Rückstand zu lösen, so dass je nach dem Zuckergehalte (nach der qualitativen Probe) der Rückstand zu 10 Ccm. bis 30 Ccm. Flüssigkeit gelöst wird. Man verdünnt dann 5 Ccm. Kupferlösung (§. 68) mit 15 Ccm. Wasser, erhitzt über kleiner Flamme zum gelinden Kochen und lässt die obige Lösung des Alkoholextractes in kleinen Portionen einfliessen. Im Uebrigen ist die Ausführung die in §. 68 angegebene.

Die Bestimmung durch Gährung ist für diese Zwecke vollkommen unbrauchbar.

§. 82.

Bestimmung des Harnstoff und des Ammoniak in Blut, Transsudaten u. s. w.

Zur Bestimmung des Harnstoff versetzt man die Flüssigkeit, nachdem man sie gemessen hat, mit ihrem Volumen starken Weingeist, und verdunstet nach gutem Umrühren bei gelinder Temperatur am besten über Chlorcalcium im Vacuum zur völligen Trockne. Den pulverisirten Rückstand extrahirt man sorgfältig mit kaltem Alkohol, filtrirt, verdunstet das Filtrat bei gelinder Wärme im Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit vielen kleinen Portionen Aether aus. Die filtrirten Aetherextracte zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit etwas Salpetersäure übergossen, mit gewogenem Filter ausgepresst, bei 100° getrocknet und gewogen, aus dem salpetersauren Harnstoff der Harnstoff berechnet. Die Resultate fallen stets etwas zu niedrig aus.

Die Methode von Picard, den Harnstoff im Blute u. s. w. zu bestimmen, siehe I. Abthlg. S. 65.

Bestimmung des Ammoniak.

Das frische Blut oder Transsudat u. s. w. ist mit Essigsäure anzusäuren, im Vacuum über ungelöschtem Kalke zu trocknen, der Rückstand unter absolutem Alkohol zu pulverisiren, dann mit Alkohol kalt auszuziehn, das filtrirte Alkoholextract wird bei einer Temperatur von etwa 40° verdunstet, der Rückstand mit Aether extrahirt, das filtrirte und durch Verdunsten concentrirte Aetherextract mit ein Paar Tropten Platinchlorid und einem Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt, einige Stunden stehn gelassen; das gefällte Ammonium-Platinchlorid auf kleinem gewogenem Filter gesammelt und gewogen oder verbrannt, und aus dem gewogenen Platin das Ammoniak berechnet.

§. 83.

Bestimmung des Hämatin im Blute oder Transsudaten.

1. Bestimmung durch den Eisengehalt der Asche

Zur Ausführung dieser Bestimmung wird eine abgemessene oder gewogene Quantität der Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, der Rückstand nach den §. 52 angegebenen Vorschriften verascht und nach §. 54 Seite 156 das Eisenoxyd in der Asche bestimmt. Multiplicirt man dann das Gewicht des Eisenoxyd mit 10,1, so erhält man das Gewicht des Hämatin, welches sich in der untersuchten Quantität Flüssigkeit befindet.

2. Bestimmung des Hämatingehaltes von Blut oder Transsudaten durch die Farbe.

Hämatinlösungen werden durch Alkalien dichroïtisch, in dünnen Schichten grün, in dickeren roth; diese Farbe wird weder durch Sauerstoff noch durch mehr hinzugefügtes Alkali, noch durch das Licht verändert. Aus der Tiefe der Färbung einer im durchfallenden weissen Lichte betrachteten alkalischen Hämatinlösung lässt sich der Procentgehalt derselben ermitteln, wenn ihre Farbe der einer Lösung reinen Hämatins, von welcher der Hämatingehalt durch Eisenbestimmung ermittelt ist, durch vorsichtigen Zusatz von Wasser gleich gemacht ist.

Zur Ausführung dieser Bestimmung sind erforderlich:

1) die Normalhämatinlösung, deren Procentgehalt an Hämatin ermittelt ist;

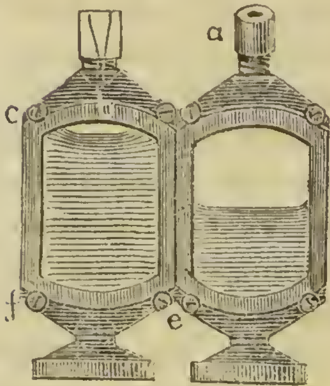
2) ein Apparat, in welchem die zu untersuchende Flüssigkeit mit Wasser soweit verdünnt werden kann unter Zusatz von etwas Natronlauge, bis die Farbe der Flüssigkeit bei gleicher Dicke der Schicht gleich der der Normalhämatinlösung geworden ist.

Zur Darstellung der Normallösung versetzt man*) etwa 1 Litre defibrinirtes Blut in einer Flasche mit Aether und schüttelt um, fügt neue Portionen Aether unter Umschütteln hinzu, bis der Aether vom Blute nicht mehr aufgenommen wird. Die dicke breiige Flüssigkeit wird jetzt filtrirt unter Bedeckung des Filter; das Filtrat mit trocknem pulverigen kohlensauren Kali so lange versetzt, bis die Flüssigkeit farblos und alles Hämatin also im Niederschlage enthalten ist. Man filtrirt dann, presst den Niederschlag aus und trocknet ihn möglichst ausgebreitet bei gewöhnlicher Temperatur, pulverisirt ihn, wenn er vollständig trocken erscheint, übergiesst ihn in einer Flasche mit absolutem Alkohol. lässt einige Zeit unter öfterem Umschütteln stehen, filtrirt dann und extrahirt das Ungelöste noch einige Male mit absolutem Alkohol. Dieses Alkoholextract enthält ausser Hämatin etwas organische Substanzen und wenig doppelt kohlensaures Kali. Es werden nun 100 Ccm. der Lösung abgemessen, in einem Becherglase im Wasserbade fast vollständig verdunstet, der Rückstand mit etwas Wasser und Alkohol in einen geräumigen Porcellantiegel gebracht, getrocknet und vorsichtig nach §. 52 verascht. Das Wasserextract der Asche durch eisenfreies Papier abfiltrirt, die Kohle mit dem Filter und unlöslichen Salzen getrocknet und heftig geglüht, bis keine Kohle mehr vorhanden ist, die Asche in Salzsäure warm gelöst. Die salzsaure Lösung durch Aetzammoniak gefällt, auf dem Wasserbade erwärmt, das Eisenoxyd abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht. Das gefundene Eisenoxyd multiplicirt mit 10,1 giebt die Menge des in der untersuchten Flüssigkeit enthaltenen Hämatin. Man verdünnt die übrige alkoholische Hämatinlösung nun mit Wasser oder schwachem

*) Verfahren von v. Wittich, Journal f. practische Chemie. Bd. 61. S. 11.

Weingeist, bis sie 0,010 grm. Hämatin in 100 Ccm. enthält und diese Lösung dient zur Bestimmung als Normallösung.

Fig. 19.



Der in *Fig. 19.* abgebildete Doppelapparat scheint zur Vergleichung der Farbe gleich dicker Flüssigkeitsschichten zweckmässig zu sein. Die beiden gleichen in Fig. 19 neben einander gestellten Apparate bestehen aus messingnen Rahmen, welche unten auf breitem Fusse aufgeschraubt und oben mit einer trichterförmigen Oeffnung *b*, die durch Glasplatte, Kautschukring und Kappe *a* mit Schraube geschlossen werden kann, versehen sind. Die etwa 8 Cm. hohe Oeffnung, welche der Rahmen umschliesst, wird vorn und hinten durch aufgelegte Spiegelglasplatten geschlossen; die Glasplatten sind mit ein wenig Talg an den Rändern beim Auflegen versehen und werden an den 4 Ecken des Rahmen durch Schrauben *c f e* an den Rahmen mit dem Rande festgedrückt. Die Entfernung, in welcher die vordere Glasplatte von der hinteren steht, beträgt genau 5mm. Sind beide Apparate mit gut gereinigten Glasplatten so vorgerichtet, so füllt man nach Abnahme der Kappe einen derselben aus einer Burette mit gut ausgezogener Spitze mit der Normalhämatinlösung und schliesst den Apparat, stellt beide Apparate auf eine weisse Porcellanplatte oder einen Bogen rein weissen Papiers in der Weise, dass das von der weissen Fläche reflectirte Sonnen- oder zerstreute Tageslicht durch die Oeffnungen der Rahmen zum Auge des Beobachters gelangt.

Von der auf ihren Hämatingehalt zu prüfenden Flüssigkeit misst man nun 10 bis 30 Ccm. ab, fügt hierzu 1 bis 3 Ccm. Natronlauge von 1,2 spec. Gewicht, mischt gut durch-

einander. Ist die Flüssigkeit sehr reich an Hämatin, so verdünnt man sie auf ihr 10faches Volumen; z. B. defibrinirtes Blut 10 Ccm., versetzt mit 1 oder 2 Ccm. Natronlauge, werden verdünnt mit Wasser, bis die ganze Flüssigkeit 100 Ccm. beträgt. In vielen Fällen ist es sogar nothwendig, bis zu 200 Ccm. zu verdünnen. Mit der gut gemischten Flüssigkeit füllt man eine Burette und lässt bei Einsenkung der Burettenspitze durch den Trichter bis in den leeren Apparat 1 Ccm. der verdünnten Flüssigkeit in den Apparat einfliessen, füllt eine andere reine Burette mit destillirtem Wasser und lässt davon in den Apparat cubiccentimeterweise so lange unter Umschütteln einfliessen, bis die Farbe des Gemisches gleich der Farbe der Normallösung im andern Apparate geworden ist; man liest dann an der Burette ab, wieviel Wasser hierzu erforderlich war.

Enthält die zu untersuchende Flüssigkeit nur wenig Hämatin, so bringt man ein oder mehrere Cubiccentimeter der nur mit Natronlauge in bestimmtem Volumenverhältnisse versetzten Flüssigkeit in den Apparat und verdünnt mit gemessenen Mengen Wasser, bis die Farbe der Normallösung erreicht ist.

Zur Untersuchung des Hämatingehaltes im Blute kann die Flüssigkeit dienen, welche bei der Fibrinbestimmung durch Auswaschen des Fibringerinnsels gewonnen wird. Die ersten concentrirten abgegossenen Quantitäten werden zu dem Zwecke sofort mit einer gemessenen Menge Natronlauge (etwa 1 Ccm. auf 10 Ccm. ursprüngliches Blut) versetzt, dann nach vollständigem Auswaschen des Fibrin die sämmtlichen Waschflüssigkeiten vereinigt, ihr Volumen gemessen, eine Burette damit gefüllt und ein Paar Cubiccentimeter der Flüssigkeit in den Apparat gebracht, in obiger Weise mit Wasser verdünnt. Werden mehrere Flüssigkeiten hinter einander untersucht, so ist nach Abnahme einer seitlichen Glasplatte der Apparat nach jeder Untersuchung sorgfältig

zu reinigen. Zur Controle vergleicht man bei Ausführung mehrerer Bestimmungen die untersuchten Flüssigkeiten unter einander in den Apparaten nach Entfernung der Normallösung daraus, indem man sie mit der Menge Wasser verdünnt, welche erforderlich war, um die Färbung der Normallösung hervorzubringen Durch diese Controle erweisen sich etwaige kleine Fehler, welche besonders dadurch hervorgebracht werden können, dass die v. Wittich-sche Hämatinlösung bei derselben Tiefe der Farbe das Licht etwas stärker zerstreut und daher trüber erscheint, als dies in den Blutlösungen der Fall ist.

Berechnung des Hämatingehaltes nach dieser Bestimmung.

Hat man eine gemessene Menge Flüssigkeit im Apparate durch Wasserzusatz in der Farbe gleich der Normallösung gemacht, so enthält also diese gemischte Flüssigkeit gleichfalls 0,01 grm. Hämatin in 100 Ccm.. Da nun die Menge des zugesetzten Wassers bekannt ist, so ist leicht zu berechnen, mit wieviel Wasser die ganze zu untersuchende Flüssigkeit oder 100 Ccm. derselben versetzt werden müssten, um 0,01 grm. Hämatin in 100 Ccm. Lösung zu enthalten, und hieraus ergiebt sich dann der ursprüngliche Gehalt der Flüssigkeit an Hämatin; z. B. 10 Ccm. defibrinirtes Blut werden mit 1 Ccm Natronlauge versetzt und das Ganze mit Wasser auf 200 Ccm. Flüssigkeit verdünnt. 1 Ccm. dieser Flüssigkeit wird im Apparate mit 4 Ccm. Wasser noch verdünnt, um eine Färbung gleich der der Normallösung zu erhalten Es würden also die 200 Ccm. Flüssigkeit mit 800 Ccm. Wasser verdünnt werden müssen, um den Gehalt der Normallösung zu erhalten. Die durch diese Verdünnung erhaltenen 1000 Ccm. Flüssigkeit würden aber 10. 0,01 grm. oder 0,1 grm. Hämatin enthalten und diese Quantität findet

sich also in jenen obigen 10 Ccm. Blut. Ein solches Blut enthält also in 100 Ccm. 1 grm. Hämatin.

Ferner wenn 20,849 grm. Blut im Apparat Fig. 18 geschlagen, das Fibrin ausgewaschen, die Waschflüssigkeiten mit Natronlauge versetzt und gesammelt, 740 Ccm. Waschflüssigkeit geben und von diesen 4 Ccm. im Apparate mit 3 Ccm. Wasser verdünnt, die Normalfärbung zeigen, so würden 740 Ccm. Flüssigkeit mit 555 Ccm. verdünnt werden müssen, um den Gehalt von 0,01 grm. Hämatin auf 100 Ccm. Lösung zu erhalten. Man bekäme hierdurch 1295 Ccm. Lösung und diese würde 12,95. 0,01 grm. oder 0,1295 grm. Hämatin enthalten. Finden sich hiernach in 20,849 grm. Blut 0,1295 grm. Hämatin, so enthalten 100 grm. Blut $\frac{0,1295 . 100}{20,849}$ grm. oder 0,621 grm. Hämatin.

Diese Bestimmung des Hämatin aus der Farbentiefe einer bestimmten Flüssigkeitsschicht ist natürlich nur anwendbar, wenn keine anderen Farbstoffe in grösserer Quantität sich in den zu untersuchenden Flüssigkeiten befinden. Die Untersuchung eines Harnes wird daher unsichere Resultate liefern, wenn nicht sehr viel Hämatin im Harne ist.

§. 84.

Bestimmung der Gesammtquantität des Blutes, welche ein Organismus enthält.

(Modification von Welker's*) Verfahren.)

1. Bestimmung des Volumen.

Man lässt aus der geöffneten Ader in ein Becherglas, welches 2 Ccm. concentrirte Natronlauge enthält, 10 bis 20 Ccm. Blut unter Vermeidung jeden Verlustes einfliessen, fügt noch aus einer Burette genau 20 Ccm. Wasser hinzu

*) Welker, Prager Vierteljahrsschrift Bd. IV. S. 11.

und misst jetzt das Volumen des Gemisches. Dieses Volumen weniger 22 Ccm. ist gleich dem Volumen des gelassenen Blutes. Das übrige Blut des Thieres, so weit es bei Oeffnung der Adern ausfliesst, wird in einem Becherglase gesammelt und mit einigen Cubiccentimetern Natronlauge versetzt. Das ganze Thier dann möglichst zerkleinert und nach Entleerung des Darmes von Speisen und Koth mit Wasser ausgezogen, so lange das Waschwasser noch rothe Färbung annimmt; die klar abgegossenen Waschflüssigkeiten mit dem zuletzt gelassenen Blute vermischt, gut umgerührt, das Ganze dann gemessen. Aus einer Burette wird dann einer der Apparate, Fig. 19., mit dieser Flüssigkeit gefüllt. Das zuerst gelassene, mit Natronlauge und Wasser gemischte Blut wird dann soweit noch mit Wasser verdünnt, dass sich in 100 Ccm. Lösung 10 Ccm. Blut befinden; 1 oder 2 Ccm. dieses verdünnten Blutes werden dann in den andern Apparat gebracht und unter Umschütteln so lange Wasser cubiccentimeterweise aus einer Burette hinzugefügt, bis die Farbe beider Flüssigkeiten im durchfallenden weissen Lichte gleich erscheint. Man erfährt auf diesem Wege, wieviel Wasser zu dem Blute hinzugefügt werden muss, um den Hämatingehalt herzustellen, welchen die Waschflüssigkeit besitzt, und kann dann leicht berechnen, welches Volumen Blut in der Waschflüssigkeit enthalten ist.

2. Bestimmung des Gewichtes des ganzen Blutes.

In den Apparat Fig. 18. wird eine Quantität von etwa 20 Ccm. Blut gelassen, die Kappe aufgesetzt, das Fibrin geschlagen, dann das Ganze gewogen. Das Fibrin mit Wasser gewaschen, die Waschflüssigkeiten mit Natronlauge versetzt und ihr Volumen gemessen. Im Uebrigen verfährt man wie bei der Volumenbestimmung, nur mit dem Unterschiede, dass jetzt die beiden Waschflüssigkeiten in den

Apparaten auf ihren Hämatingehalt verglichen werden; da nun von der einen derselben bekannt ist, welchem Gewichte Blut sie entspricht, so ist nach der Vergleichung in den Apparaten Fig. 19. leicht zu berechnen, welchem Gewichte Blut die Waschflüssigkeit der Organe des Thieres entspricht.

§. 85.

Quantitative Bestimmung der Albuminstoffe, Fette, der Alkohol- und Wasserextractivstoffe in Serum, Blut, Transsudaten u. s. w.

(Im Wesentlichen nach Berzelius.)

In eine nebst bedeckendem Uhrglase gewogene kleine dünne Porcellanschale wird eine Portion von 25–30 Ccm. der zu untersuchenden Flüssigkeit gebracht, das Uhrglas aufgelegt, gewogen, dann bei alkalischer Reaction der Flüssigkeit 2—3 Tropfen Essigsäure hinzugefügt, offen auf dem Wasserbade möglichst weit verdunstet, im Luftbade bei 110° längere Zeit getrocknet, über Schwefelsäure erkalten lassen, dann das Uhrglas wieder aufgelegt und schnell das Ganze gewogen (zur Controle trocknet man nochmals, lässt erkalten und wägt, bis das Gewicht constant bleibt). Auf den trocknen Rückstand schüttet man nun Alkohol (von 90 pCt.), pulverisirt unter demselben in der Porcellanschale oder im Porcellanmörser mittelst eines Pistills möglichst vollständig, bringt dann Alkohol und Pulver mit Vermeidung von Verlust beider in ein Becherglas, wäscht mittelst Alkohol enthaltender Spritzflasche die Schale und Mörser nach. Ist man auf diese Weise nicht im Stande, ohne grossen Alkoholverbrauch die festen Theile von der Schale in das Becherglas zu bringen, so extrahirt man den in der Schale bleibenden Rückstand durch Aufgiessen von Alkohol und Erhitzen im Wasserbade und schüttet den kochenden Alkohol dann in das Becherglas über. Man setzt nun das

Becherglas mit Pulver und Alkohol auf das Wasserbad, bedeckt das Becherglas mit einer Uhrschale und erhitzt allmählig zum Kochen, filtrirt möglichst heiss durch ein kleines gewogenes Filter von aschearmem Papier, indem man das Pulver in dem Glase möglichst zurücklässt, bringt dann eine kleine neue Portion Alkohol auf das Pulver, lässt wieder kochen, filtrirt durch obiges Filter und wäscht noch einige Male auf diese Weise mit Alkohol nach, bis der Alkohol nichts mehr auflöst. Man reinigt dann das Filter, besonders den Rand desselben, von hinaufgetriebenem Alkoholextracte mittelst der Spritzflasche, die mit Alkohol gefüllt ist, lässt vollständig ablaufen und extrahirt dann in gleicher Weise das von Alkohol nicht gelöste mit heissem Wasser, filtrirt durch dasselbe Filter, bringt mit dem Wasserextracte den ungelösten Theil des Pulvers allmählig vollständig auf das Filter, indem man das filtrirende Wasserextract abgesondert vom Alkoholextract in einem Glase sammelt. Das Alkoholextract wird in einem höchstens halb gefüllten Becherglase, das Wasserextract in einer kleinen nebst bedeckendem Uhrglas gewogenen Porcellanschale in dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand endlich im Luftbade bei 110° völlig getrocknet, über Schwefelsäure erkalten lassen, bedeckt gewogen. Der Rückstand des Alkoholextractes wird dann mit Aether extrahirt, durch gewogenes Filter filtrirt und das Ungelöste mit dem Filter wieder bei 110° getrocknet und gewogen. Das Aetherextract hinterlässt Fette und Harnstoff u. s. w. beim Verdunsten, dem Rückstand kann durch ein wenig kaltes Wasser der Harnstoff entzogen und das Gewicht desselben durch Abgiessen der wässrigen Lösung auf ein Uhrglas, Trocknen auf dem Wasserbade und Luftbade und Wägen des Rückstandes bestimmt werden. Der in Aether nicht gelöste Theil des Alkoholextractrückstandes (nebst Filter) wird ebenso wie der Wasserextractrückstand mit

einigen Tropfen Wasser in kleine gewogene Porcellantiegel gebracht, auf dem Wasserbade wieder getrocknet, zuerst bei aufgelegtem Deckel, dann offen zum Glühen erhitzt, verascht, nach Erkalten gewogen. Ist die Kohle durch Glühen nicht wohl zu entfernen, so ist sie nach der Wägung durch Extraction mit Wasser zu isoliren, das Wasserextract durch gewogenes Filter zu filtriren, die Kohle auf dem Filter und im Tiegelchen getrocknet und erkaltet zu wägen.

Der in Alkohol und Wasser ungelöst gebliebene Theil des festen Rückstandes der Flüssigkeit wird bei 110°—120° im Luftbade auf dem Filter getrocknet, dann erkalten lassen und gewogen. Auch hier ist mehrmalige Controlirung durch Trocknen und Wiederwägung zu rathen, bis die Wägungen ein constantes Resultat liefern. Dann wird die trockne Substanz nebst Filter im Porcellantiegel sofort verascht, die Asche ergiebt durch ihre Wägung das Gewicht der in Wasser unlöslichen Salze der untersuchten Flüssigkeit, während die organischen in Alkohol und Wasser unlöslichen Stoffe als Albuminstoffe berechnet werden.

Die übrige Berechnung der Analyse ergiebt sich aus dem Gange der Untersuchung von selbst. Der Alkoholextractrückstand war vor und nach Extraction mit Aether gewogen. Der Unterschied beider Wägungen (unter Berücksichtigung des Filtergewichtes) giebt das Gewicht der Fette + Harnstoff u. s. w., das Gewicht des Harnstoffes u. s. w. von dieser Summe abgezogen, lässt als Rest das Gewicht der Fette allein. Zieht man ferner vom Gewichte des in Aether nicht gelösten Alkoholextractrückstandes das Gewicht der Asche desselben ab, so erhält man das Gewicht der organischen Bestandtheile des Alkoholextractrückstandes (im engeren Sinne). Ebenso erhält man durch Subtraction der Salze des Wasserextractes vom Gewichte des ganzen Wasserextractrückstandes das Gewicht der organi-

schen Bestandtheile desselben. Die Summe der Asche des Alkohol- und Wasserextractes giebt das Gewicht der löslichen Salze der untersuchten Flüssigkeit. Die Summe der Gewichte der Extractrückstände und der in Alkohol und Wasser ungelöst gebliebenen Substanz verglichen mit dem Gewichte des festen Rückstandes, aus denen sie erhalten wurden, ergiebt die Grösse des bei der Analyse erlittenen Verlustes.

§. 86.

Totalanalyse des Blutes.

Eine vollständige Analyse des Blutes ist nur in dem Falle möglich, dass das Blut eine Speckhaut bei der Gerinnung bildet, hat aber die Gerinnung des Fibrin bereits begonnen, so ist sie auch für diesen Fall nicht mehr möglich. In jedem Falle fängt man zunächst in dem Fibrinapparat Fig. 18, Seite 211, eine Portion, wo möglich etwa 50 Ccm. Blut auf, schliesst den Apparat und schlägt das Blut. Das übrige disponible Blut lässt man in ein 2″ bis 3″ im Durchmesser haltendes (für kleine Quantitäten ein engeres) Cylinderglas fliessen, während man einen zweiten Fibrinapparat und eine reine trockene Pipette, welche etwa 30 bis 50 Ccm. fasst, bereit hält. Tritt eine Senkung der Blutzellen in dem Cylinderglase ein, welche oben eine Schicht Plasma von 2‴ bis 3‴ liefert, ehe die Gerinnung des Fibrin beginnt, so nimmt man möglichst vorsichtig mit der Pipette so lange Plasma von dieser Schicht ab, bis rothe Blutzellen in die Spitze der Pipette eindringen; durch kurzes Nachlassen des Saugens lässt man diesen mit Blutzellen verunreinigten Theil des Plasma wieder ausfliessen und bringt dann das reine Plasma mit der Pipette in den zweiten Fibrinapparat, schliesst diesen und schlägt das Plasma. Das im Cylinderglase stehende Blut liefert nach der Gerinnung bei Contraction des Blutkuchens klares

Serum, von dem ein Theil von etwa 20 Ccm. und ein zweiter von etwa 8 bis 10 Ccm. in Porcellanschalen abgegossen wird. Die kleineren Potionen Serum benutzt man zur Bestimmung des festen Rückstandes und der anorganischen Salze des Serum nach §. 78, die grössere Portion zur Bestimmung des Albumingehaltes der Extractivstoffe u. s. w. nach §. 85. Das ausserdem disponible Serum dient zur Bestimmung des Albumingehaltes mittelst des Polarisationsapparates, Bestimmung des Zucker-, Harnstoffgehaltes u. s. w. (vgl. §§. 80—83). Das im ersten Fibrinapparate geschlagene Blut wird mit dem Apparate zusammen nach dem Erkalten gewogen, dann die Kappe des Apparates vorsichtig abgenommen und so viel defibrinirtes Blut abgegossen, als sich, ohne dass man Fibrin dabei mit ausgiesst, trennen lässt. Das abgegossene Blut wird in zwei etwa gleiche Theile getheilt, der eine zur Bestimmung des Hämatingehaltes nach §. 83, 2. verwendet, der andere in eine nebst deckendem Uhrglase gewogenen Porcellanschale gegossen, das Uhrglas aufgelegt und das Ganze gewogen, auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet und der feste Rückstand nach §. 78 und 85 auf die Weise auf Extractivstoffe, Albumin, Fette u. s. w. untersucht, wie es dort für die serösen Flüssigkeiten angegeben ist.

Das im zweiten Fibrinapparate geschlagene, dann mit dem Apparate gewogene Plasma wird ebenso wie das Fibrin und rückständige Blut im ersten Fibrinapparate nach den in §. 79 gegebenen Vorschriften behandelt und so der Fibringehalt des ganzen Blutes, sowie der Fibringehalt des Plasma vom Blute bestimmt.

War es nicht möglich, Plasma vom Blute ungeronnen zu erhalten wegen langsamer Senkung und schneller Gerinnung des Blutes, so ist es nicht möglich, den Gehalt des Blutes an Plasma und feuchten Blutzellen zu bestimmen, die übrigen Bestimmungen bleiben aber eben so brauchbar.

Bemerkung. Die von C. Schmidt, Figuier und Dumas, Zimmermann und Vierordt zu diesem Zwecke angegebenen Bestimmungsmethoden sind zu wenig genau und beruhen zum Theil, wie so viele andere Vorschläge, welche zu diesem Zwecke gemacht sind, auf Täuschungen, sie haben daher nur wenige Anwendung gefunden. Dies betrifft jedoch nur die Bestimmung der nassen Blutzellen. Die Methode, welche C. Schmidt im Uebrigen bei seinen zahlreichen Analysen des Blutes*) befolgte, ist untadelhaft und daher auch alle diese Analysen selbst von bleibendem Werthe.

Berechnung der Analyse.

I. Der Fibringehalt des Plasma ist bestimmt.

Ist der Fibringehalt eines Gewichtes Blut und ebenso der Fibringehalt eines Gewichtes Plasma von demselben Blute bekannt, so ist leicht zu berechnen, wie gross das Gewicht des in einem Gewichte Blut enthaltenen Plasma ist, da das Fibrin allein dem Plasma zugehört. Wenn z. B. 68,657 grm. Blut 0,4703 grm. trocknes Fibrin liefert, 26,0845 grm. Plasma desselben Blutes aber 0,2658 grm. trocknes Fibrin giebt, so würden sich die absoluten Gewichte des Fibrins zu einander verhalten, wie die Gewichte des Plasma, dem sie zukommen, also 0,2658 : 0,4703 = 26,0845 : 46,153. Die obigen 68,657 grm. Blut würden also 46,153 grm. Plasma und 22,504 grm. nasse Blutzellen enthalten, hieraus berechnet man den Gehalt an feuchten Blutzellen und Plasma für 1000 grm. Blut. Da Plasma gleich Serum + Fibrin ist, so kann man durch Combination der Analyse des Serum und der Bestimmung des Fibrin in Plasma leicht die ganze Zusammensetzung des Plasma ermitteln und das Gewicht jedes Bestandtheils für das oben gefundene Gewicht Plasma, welches in 1000 grm. Blut enthalten ist, berechnen; z. B. wenn 26,0845 grm. Plasma 0,2658 grm. Fibrin und 8,958 grm.

*) C. Schmidt, zur Characteristik der epid. Cholera. Mitau u. Leipzig 1849.

Serum desselhen Blutes 0,8220 grm. festen Rückstand und darin 0,7016 grm. Albumin geben, so würde sich hieraus leicht berechnen lassen, wieviel fester Rückstand und Albumin in 1000 grm. jenes Plasma oder Blut sich befinden. Wenn nämlich nach obiger Bestimmung 68,657 grm. Blut 46,153 grm. Plasma mit 0,4703 grm. Fibrin enthalten, so enthalten 1000 grm. Blut 672,22 grm. Plasma mit 6,85 grm. Fibrin. Da aber Plasma = Serum + Fibrin ist, so ist (672,22 — 6,85) grm. oder 665,37 grm. gleich dem Gewichte des Serum in 1000 grm. Blut; man berechnet also, wieviel festen Rückstand und zweitens, wieviel Albumin in 665,37 grm. Serum enthalten sind, wenn, wie oben angenommen wurde, 8,958 grm. Serum 0,822 grm. festen Rückstand und darin 0,7016 grm. Albumin geben, und findet so zugleich, dass 1000 grm. Blut mit 672,22 grm. Plasma 6,85 + 61,055 grm. (Fibrin + Serumrückstand) oder 67,905 grm. festen Rückstand des Plasma und 52,112 grm. Albumin enthalten. Auf dieselbe Weise berechnet man den Alkohol-, Wasser-Extractrückstand, Fette u. s. w. Die Analyse des defibrinirten Blutes liefert nun gleichfalls festen Rückstand, Albuminstoffe und Hämatin, Alkohol-, Wasserextract, Fette, Salze. Man berechnet zunächst, wieviel Fibrin diesem defibrinirten Blute zugehört hat, um vollständiges Blut zu geben. Wenn z. B. 68,657 grm. Blut 0,4703 grm. Fibrin gaben, so würden 20,630 grm. defibrinirtes Blut, welche auf festen Rückstand, Extractivstoffe u. s. w. untersucht sind, 0,1423 grm. Fibrin erfordern und somit 20,7723 grm. vollständigen Blutes entsprechen. Wenn nun in jenen 20,630 grm. defibrinirten Blutes 3,9307 grm. fester Rückstand gefunden sind, so werden (20,630 + 0,1423) grm. Blut 0,1423 + 3,9307 grm. (Fibrin + defibrinirter Blutrückstand) = 4,073 grm. festen Rückstand geben; man berechnet hieraus die Menge des totalen festen Rückstandes von 1000 grm. Blut und erfährt das Gewicht des festen Rückstandes der Blutzellen, wenn man den

festen Rückstand des Blutplasma, welches in 1000 grm. Blut enthalten ist, vom totalen festen Rückstande von 1000 grm. Blut subtrahirt. Auf dieselbe Weise berechnet man die Extractivstoffe, Fette und Salze der Blutzellen, indem man vom Gewichte der Extractivstoffe u. s. w. des Totalblutes die Gewichte der Extractivstoffe u. s. w. des enthaltenen Plasma abzieht.

II. Der Fibringehalt des Plasma ist nicht bestimmt.

Da die Analyse mit Ausnahme der Fibrinbestimmung im Plasma dieselbe ist, wie sie in I. angenommen ist, und nur die Fibrinbestimmung des Plasma fehlt, so lässt sich alles Uebrige nach der in I. angegebenen Weise berechnen, ausgenommen das Verhältniss der Gewichte des Blutes und des darin enthaltenen Plasma. Man ist daher nur im Stande, die Ergebnisse der Serumanalyse und der Analyse des Totalblutes neben einander zu stellen. Die Analyse des defibrinirten Blutes und zugehöriges Fibrin wird auf 1000 grm. Blut berechnet, ebenso die Analyse des Serum auf 1000 grm. Serum, und man kann auch mit diesem Ergebnisse vollkommen zufrieden sein, da ein grosser Nutzen der Kenntniss des Gewichtes nasser Blutzellen in 1000 grm. Blut vorläufig noch nicht abzusehen ist, während die Kenntniss des Hämatingehaltes sichere Aufschlüsse giebt, die sich direkt anwenden lassen.

Bemerkung. Die von Prevost und Dumas zuerst, später von Becquerel und Rodier, Scherer und C. Schmidt befolgte Methode der Berechnung des Gewichtes der trocknen Blutzellen ist nicht genau, giebt aber gut vergleichbare Resultate. Prevost und Dumas berechnen das ganze im Blute gefundene Wasser als dem Serum angehörig. Ist nun durch eine separate Analyse des Serum gefunden, wieviel feste Stoffe im Serum sich finden, so ist leicht zu bestimmen unter obiger Annahme, wieviel Serum in einer bestimmten Quantität Blut sich befinden, deren Wassergehalt bekannt ist. Zieht man dann die dieser Serum-

quantität entsprechenden festen Stoffe vom festen Rückstande des Totalblutes ab, so erhält man die „trocknen Blutzellen“ nach Prevost und Dumas als Rest des festen Rückstandes des ganzen Blutes.

§. 87.

Untersuchung des Chylus und der Lymphe, Synovia, Schweiss.

Die Lymphe kann meist wie ein Blutplasma auf Fibrin untersucht und die abgegossenen und abfiltrirten Flüssigkeiten zur Trockne eingedampft, wie ein Transsudat oder Serum nach §. 85 auf feste Stoffe, Albumin, Fette u. s. w. untersucht werden. Die durch heissen Alkohol aus dem Fibrin nach Auswaschen desselben mit Wasser extrahirten Stoffe werden dann zu dem Alkoholextracte des übrigen festen Sückstandes hinzugefügt.

Zur Untersuchung des Chylus ist es zweckmässig, in einer Portion das Fibrin zu bestimmen, in einer zweiten Portion nach §. 85 (ohne vorherige Entfernung des Fibrin) durch Eindampfen, Bestimmung des festen Rückstandes, Pulverisiren und Extrahiren mit viel absolutem Alkohol, dann mit Wasser u. s. w. die Albumin-, Extractivstoffe u. s. w. zu bestimmen.

Das Decantiren des Chylus mit Wasser verdünnt vom ausgeschiedenen Fibrin erfordert viel Sorgfalt; bringt man das Fibrin zu früh auf das Filter, so werden die Filterporen bald verstopft. Ist nur soviel Chylus disponible, dass eine Theilung der Portion in 2 Theile unthunlich erscheint, so verfährt man, wie es für die Lymphe angegeben ist. Das Auswaschen des Fibrin mit kochendem Alkohol ist unerlässlich und sehr sorgfältig auszuführen, da das aus Chylus ausgeschlagene Fibrin viel Fett einschliesst.

Die übrigen Untersuchungen von Chylus und Lymphe geschehen in der für das Serum, Blut, Transsudate u. s. w. angegebenen Weise.

Synovia wird wie ein Transsudat untersucht und in einer gesonderten Portion der Gehalt an Schleim durch Fällen mit kalter 25 pCtiger Essigsäure bestimmt.

Der Schweiss unterscheidet sich qualitativ nicht von andern Transsudaten, als dass man bis jetzt noch nie Albumin im Schweisse gefunden hat. Der Schweiss ist stets bei gewöhnlicher Temperatur mit der Luftpumpe abzudampfen, da er viel leicht zersetzliche Substanzen enthält. Im Uebrigen geschieht die Untersuchung wie die eines anderen Transsudates.

V. Analyse der Secrete.

§. 88.

Speichel und Pancreassecret.

Die Untersuchung des Speichels und Pankreassecretes auf ihre normalen und abnormen Bestandtheile ist im Allgemeinen nach denselben Methoden auszuführen, als die Analyse der Transsudate, sowohl hinsichtlich der qualitativen als quantitativen Prüfung. Der normale Speichel enthält Schleimstoffe, welche sich vom Mucin durch Mangel der Fällbarkeit durch Essigsäure unterscheiden; Albuminstoffe fehlen im normalen Speichel, finden sich dagegen im Pancreassecret. Schwefelcyankalium kommt nur im Speichel vor, aber nicht immer; die Methode der Prüfung auf diesen Stoff siehe §. 8, Seite 30. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Aetzalkalien, Alaun, Essigsäure und Ferrocyankalium fällen normalen Speichel nicht. Dagegen wird derselbe durch Kochen opalescirend, durch Alkohol werden

Flocken gefällt; durch Quecksilberchlorid, Gerbsäure, Bleisalze werden weisse Niederschläge von unbekannter Constitution erzeugt.

Im Pancreassecrete bringt Kochen Trübung oder Niederschlag hervor, Alkohol erzeugt in dem Secrete einen geringen Niederschlag, ebenso Essigsäure beim Kochen. Das mit Essigsäure versetzte Secret giebt mit Ferrocyankalium Fällung in Flocken.

Der Gehalt eines Speichels an Schwefelcyankalium würde sich im Apparate Fig. 19 durch Vergleichung der Farbe, welche Eisenchlorid allmählig einer Quantität Speichel ertheilt, mit der Farbe einer Schwefelcyaneisenlösung von bekannter Concentration bestimmen lassen.

Die Quantität von Harnstoff, Ammoniak, Fetten u. s. w, bestimmt man wie in Transsudaten.

Um zu bestimmen, wieviel Amylum von einem zu untersuchenden Speichel oder Pancreassecret in einer bestimmten Zeit in Zucker umgewandelt wird, reibt man 2 grm. Amylum in einer Reibschale mit Wasser zusammen, bringt das Gemisch in eine Porcellanschale, erhitzt zum Kochen und erhält im Sieden, bis das Amylum möglichst gequollen ist, lässt erkalten und verdünnt mit warmem Wasser, bis das Gemisch 100 Ccm. beträgt. Man bringt nun abgemessene Quantitäten der zu prüfenden Secrete mit abgemessenen Mengen der Stärkelösung zusammen, schüttelt um, bestimmt die Zeit und Temperatur, in welcher sie einwirken, fügt dann Alkohol im grossen Ueberschusse hinzu, erhitzt zum Kochen, filtrirt, und bestimmt den Zuckergehalt des Alkoholextractes in der bei der Untersuchung der Transsudate angegebenen Weise.

§. 89.

Magensaft.

Bevor man die Untersuchung eines Magensaftes beginnt, ist die Reaction desselben zu prüfen; ist diese alkalisch, so

untersucht man den Magensaft nach denselben Methoden, welche für Transsudate angegeben sind, ist sie dagegen sauer, so würde znnächst zu prüfen sein, ob eine flüchtige Säure diese saure Reaction bedingt, ausserdem würde die Untersuchung auf Ammoniak und Harnstoff etwas anders als bei Transsudaten auszuführen sein.

Qualitative Analyse.

Zur Untersuchung auf die freien Säuren destillirt man den Magensaft entweder für sich oder nach Zusatz von Wasser unter Vermeidung zu bedeutender Temperatur. Im Destillate prüft man, wenn es sauer reagirt, auf Salzsäure nach §. 6 und auf die flüchtigen organischen Säuren nach §. 10. Ist der in der Retorte gebliebene Rückstand noch scharf sauer, so kann entweder durch Wiederholung der Destillation nach Hinzufügung von Wasser eine weitere Quantität flüchtiger Säuren erhalten werden, oder (wenn dies nicht der Fall ist) es sind nicht flüchtige Säuren als Phosphorsäure, Milchsäure vorhanden. Die Milchsäure kann dann durch Schütteln des Rückstandes mit Aether in denselben aufgenommen und nach Abgiessen des Aethers nach §. 14 geprüft werden. Reagirt der Destillationsrückstand nicht mehr sauer, so können noch Salze der flüchtigen Säuren im Magensafte sein, man destillirt dann mit verdünnter Schwefelsäure nach §. 10.

Die Säuren der zweiten Gruppe $C^n H^n O^4$ und die Glyceride werden aus dem eingedunsteten Magensafte mit heissem Alkohol extrahirt, das filtrirte Alkoholextract im Wasserbade verdunstet, der Rückstand durch Wasser von Extractivstoffen befreit und die fetten Säuren und Fette aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt, nach §§. 11, 16, 17 uutersucht.

Zur Prüfung auf Ammoniak verdunstet man den sauren Magensaft im Vacuum über gebranntem Kalk, extrahirt den

Rückstand mit Alkohol, bringt den Alkoholextract im Wasserbade zur Syrupsconsistenz, schüttet nach dem Erkalten Aether auf und extrahirt damit. Das Aetherextract hinterlässt beim Verdunsten die Ammoniaksalze, welche durch Platinchlorid in der alkoholischen Lösung gefällt und in der oben bei den Transsudaten angegebenen Weise bestimmt werden.

Nach derselben Methode sucht man auch den Harnstoff auf; man prüft den krystallinischen Verdunstungsrückstand des Aethers mit Salpetersäure u. s. w. vgl. §. 18. Zucker sucht man im Alkoholextracte des über Kalk verdunsteten Magensaftes durch die §. 35 angegebenen Reactionen.

Die Peptone erhält man durch Fällen des Magensaftes mit viel Alkohol, Abgiessen desselben und Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol; sie sind noch nicht vom Fermente des Magensaftes, dem Pepsin, dessen Constitution noch ganz räthselhaft ist, zu trennen.

Gallenfarbstoff und Gallensäuren werden wie in Transsudaten nachgewiesen.

Blutbeimengung zum Magensafte giebt sich als kaffeesatzartige Masse zu erkennen. Durch etwas Schwefelsäure haltigen Alkohol kann dem zur Trockne gebrachten Gemenge das Hämatin entzogen und nach §. 40 untersucht werden.

Quantitative Bestimmungen.

Die Quantität des im Magensafte enthaltenen Wassers ist nur auf grossen Umwegen zu ermitteln, da beim Verdunsten desselben freie Säuren entweichen und der Rückstand bei 120° noch Wasser zurückhält. Ziemlich genaue Bestimmung der festen Stoffe und des Wassers erhält man durch Zusatz einer gewogenen Menge von kohlensaurem Natron, welche bei 120° getrocknet ist und nicht allein hinreicht, die freien Säuren zu neutralisiren, sondern auch das

Chlormagnesium und Chlorcalcium in Chlornatrium und kohlensaure Erden zu verwandeln. Man bringt das Gemisch bei mässiger Temperatur zur Trockne, erhitzt auf 120° im Luftbade, lässt über Schwefelsäure erkalten und wägt. Der so erhaltene feste Rückstand weniger das Gewicht des zugesetzten kohlensauren Natron ist gleich dem Gewichte des eigentlichen festen Rückstandes des Magensaftes *). So gewonnene feste Rückstände können dann zur genauen Bestimmung der anorganischen Stoffe des Magensaftes durch Veraschung benutzt werden.

Zur Bestimmung des Aequivalentes freier Säure in einem Magensafte titrirt man eine Quantität frischen Magensaft mit titrirter Natronlauge nach §. 65. Um aber mit Sicherheit festzustellen, ob die freie Säure Salzsäure ist, lässt sich eine totale quantitative Bestimmung der sämmtlichen anorganischen Säuren und Basen, incl. Ammoniak, nicht umgehen. Sind diese einzelnen Bestimmungen ausgeführt nach §. 54, so berechnet man die Basen der Reihe nach: Kalium, Natrium, Ammonium, Calcium, Magnesium, Eisen auf die gefundenen Säuremengen der Reihe nach: Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsänre als neutrale Verbindungen. Reicht die Menge der Basen nicht hin, die Schwefelsäure und Salzsäure zu sättigen, so ist freie Salzsäure in dem Magensafte anzunehmen**).

Zur Bestimmung der verdauenden Kraft eines Magensaftes versetzt man eine abgemessene Menge desselben in einer Flasche mit einer gewogenen Quantität frisch coagu-

---

*) Die bei der Neutralisation der freien Säuren frei werdende Kohlensäure ist zu vernachlässigen und bedingt durch ihr niedriges Atomgewicht einen nicht bedeutenden Fehler in der Bestimmung.

**) Vgl. Bidder und Schmidt, die Verdauungssäfte und der Stoffwechsel, S. 44.

lirten und mit Wasser gewaschenen Hühnereiweisses. Man lässt den Magensaft auf das Albumin bei 38° bis 40° 4 bis 6 Stunden lang einwirken, filtrirt oder giesst die Flüssigkeit vom ungelöst gebliebenen Albumin ab, wäscht letzteres mit Wasser ab, trocknet bei 120° und wägt es. Eine andere Probe jenes frischen coagulirten Albumin wird abgewogen, getrocknet bei 120° und gewogen, und es ist daraus dann leicht einen Ausdruck für die verdauende Kraft des Saftes zu gewinnen.

§. 90.

Galle.

Qualitative Untersuchung.

Die Untersuchung einer Galle auf ihre anorganischen Salze, auf Gallenfarbstoff, sowie auf Gallensäuren im Allgemeinen siehe in I. Abtheilung bei den betreffenden Stoffen; auch zum Nachweise des Taurin und der Taurocholsäure sind dort bereits die Methoden der Prüfung angegeben.

Das Gallensecret enthält stets Mucin, da jedoch auch die Gallensäuren durch concentrirte Säuren gefällt werden, so kann man Mucin aus der Galle nur durch Alkohol abscheiden, oder besser dadurch Trennung bewirken, dass man die Galle zur Trockne verdunstet und den festen Rückstand mit heissem Alkohol extrahirt. Die hierbei ungelöst bleibenden Stoffe werden dann mit Essigsäure behandelt und das Mucin bis auf einige Spuren Gallenfarbstoff, welche nicht entfernt werden können, rein erhalten.

Zur Untersuchung auf Albumin erhitzt man die Galle im Probirglase zum Kochen und fügt Essigsäure bis zur Neutralisation hinzu; die Probe mit Salpetersäure auf Albumin ist aus dem oben angegebenen Grunde für die Untersuchung der Galle nicht anwendbar.

Die Gallensubstanzen wirken nicht reducirend auf Wismuth- und Kupferoxydhydrat; man kann daher die Prüfung auf Zucker nach Böttger und Trommer in der Galle ohne Weiteres vornehmen, vgl. §. 35, da aber die Galle meist intensiv gefärbt ist, lassen sich Spuren von Zucker mit diesen Proben in der Galle direkt nicht auffinden. Durch Blutkohle, Fällen mit basisch-essigsaurem Bleioxyd kann der Farbstoff vollständig entfernt werden, aber ein wenig Zucker wird zugleich entfernt, wenn derselbe zugegen ist.

Die Prüfung auf Leucin, Harnstoff, Fette, Ammoniak geschieht wie bei den Transsudaten.

Quantitative Untersuchung.

Das specifische Gewicht sehr wässriger Gallen kann mit Aräometer, das einer schleimigen Galle nur mit Piknometer bestimmt werden. Der feste Rückstand wird durch Abdampfen einer gewogenen Portion, etwa 10 bis 20 grm. Galle in Porcellanschale oder Uhrglas auf dem Wasserbade und Trocknen auf einem kleinen erwärmten Sandbade im Vacuum über Schwefelsäure, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet, erhalten. Bei der Wägung ist der feste, blasige und glasige Rückstand sorgfältig bedeckt zu halten, da derselbe ausserordentlich hygroscopisch ist.

Zur weiteren Analyse extrahirt man den festen Rückstand in einem Kolben- oder Becherglase mit heissem Alkohol möglichst vollständig, filtrirt durch gewogenes Filter in ein Becherglas, wäscht mit Alkohol nach, bis der Alkohol höchstens noch Spuren von Farbstoff löst (diese sind nicht zu beachten), dampft das Alkoholextract zur Trockne ein, trocknet, wie oben für die festen Stoffe der Galle angegeben ist, und wägt bedeckt, trocknet auch die von Alkohol nicht gelösten Stoffe nebst Filter bei 110° und wägt dieselben. Der Alkoholextractrückstand enthält die

Fette, die gallensauren Salze, einige anorganische Salze, Cholesterin und möglicher Weise Leucin, Zucker, Hippursäure, Harnstoff. Extrahirt man diesen Rückstand mit vielen Portionen Aether, so werden Fette, Harnstoff, Cholesterin und vielleicht etwas Hippursäure und Leucin entfernt, und wenn kein Zucker zugegen war, besteht der in Aether unlösliche Theil aus anorganischen Stoffen, Gallensäuren und Farbstoff. Das Aetherextract ist im Becherglase zu verdunsten und der bleibende feste Rückstand getrocknet zu wägen. Zur Bestimmung des Farbstoffes ist noch keine Methode bekannt; die anorganischen Stoffe erhält man durch Veraschen des Alkoholextractrückstandes.

Die Bestimmung der Gallensäuren ist nur indirect möglich und ziemlich umständlich.

I. Methode.

Man löst den Alkoholextractrückstand nach der Extraction mit Aether in etwas Wasser oder schwachem Spiritus, theilt ihn in zwei ungefähr gleiche Theile und wägt jeden derselben. Den einen trocknet man in einem nicht zu kleinen Porcellantiegel im Wasserbade, verascht ihn dann wie das Alkoholextract eines Transsudates und wägt die bleibende Asche nach Erkalten derselben über Schwefelsäure. Den andern Theil trocknet man in einer Silberschale und schmilzt ihn darin mit hinlänglichem Ueberschusse von Aetzkali und etwas salpetersaurem Kali (welche beide frei von schwefelsauren Salzen sein müssen) zusammen *). Ist die geschmolzene Masse weiss geworden, so

*) Nimmt man zu wenig Salpeter, so ist die Verbrennung unvollständig; bei Anwendung zu geringer Menge von Aetzkali hat man Verlust durch Spritzen. Ueber die Ausführung der Schwefelbestimmung siehe v. Liebig, Anleitung zur Analyse organischer Körper. S. 99

lässt man erkalten, löst in heissem Wasser, schüttet die Lösung in ein Becherglas aus, wäscht mit Wasser sorgfältig nach, fügt Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction zur Lösung unter Verhütung des Spritzen durch aufgedecktes Uhrglas und fällt endlich die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryumlösung im geringen Ueberschusse. Man erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade, lässt den Niederschlag sich absetzen, giesst soviel als möglich von der klaren überstehenden Flüssigkeit ab und bringt dann den Niederschlag auf ein kleines aschearmes Filter und wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet Filter und schwefelsauren Baryt und berechnet nach Tabelle II. die Taurocholsäure, welche sich in diesem verbrannten Alkoholextractrückstande befand. Berechnet man ferner den Aschen- und Taurocholsäuregehalt des ganzen Alkoholextractrückstandes und zieht die Summe beider vom Gewichte des Alkoholextractrückstandes (nach Aetherextraction) ab, so erhält man das Gewicht der Glycocholsäure unter der Voraussetzung, dass nur verschwindende Mengen anderer organischer Stoffe noch in diesem Extractrückstande sich befinden.

II. Methode.

Man bestimmt das Gewicht des Stickstoffes in einer gewogenen Portion des Alkoholextractrückstandes nach Dumas oder Will-Varrentrapp*) und in einer zweiten gewogenen Portion das Gewicht des Schwefels, so wie oben in der I. Methode angegeben ist, berechnet aus dem schwefelsauren Baryt die Taurocholsäure und aus dem Gewichte des Stickstoff, welcher nicht der Taurocholsäure zugehört, die Glycocholsäure.

Anmerkung. Natürlich werden die Resultate sicherer, wenn man unter Combination beider Methoden 3 Portionen in Arbeit

---

*) v. Liebig, Anleitung zur Analyse organ. Körper. 85 u. 88.

nimmt. Vielleicht wird auch die Bestimmung der aus einem Gewichte Alkoholextractrückstand durch Kochen mit Aetzbaryt gewonnenen Cholalsäure zur Bestimmung benutzt werden können, doch fehlt es noch an den hierzu nöthigen Versuchen.

Die in Alkohol unlöslichen Stoffe sind im normalen Zustande Schleim, Farbstoffe, Salze, in pathologischen Zuständen können noch Albumin und Hämatoglobulin sich darin befinden.

Die Quantität des Albumin in eiweisshaltiger Galle zu bestimmen, ist nicht möglich, sobald zugleich reichlicher Schleim vorhanden ist; annähernde Resultate mag man erhalten durch anhaltendes Waschen der in Alkohol nicht gelösten Stoffe mit 25 procentiger Essigsäure, Filtriren, Eindampfen, Trocknen und Wägen des Rückstandes vom Filtrate, Veraschen des gewogenen Rückstandes, Wägung der Asche und Subtraction des Gewichtes der Asche vom festen Rückstande des Essigsäureextractes.

Das Mucin würde dann auf dem gewogenen Filter bei der Extraction ziemlich zurückbleiben und sein Gewicht durch Trocknen mit dem Filter bei 120°, Wägen nach Erkalten annähernd bestimmt werden können.

Ist die Galle frei von Albumin, so giebt der in Alkohol nicht gelöste Gallenrückstand, auf gewogenem Filter bei 120° getrocknet, gewogen, verascht, nach Subtraction des Gewichtes der Asche und des Filters das Gewicht des Mucin mit etwas Farbstoff.

Anmerkung. Hämatin kann in der gallenfarbstoffhaltigen Galle weder aus dem Eisengehalte noch durch die Farbe bestimmt werden.

Flüssigkeiten, wie sie sich in pathologischen Zuständen häufig in der Gallenblase finden, von hellgelber Farbe oder farblos, z. B. bei Cholera, bedeutender Degeneration der Leber, oder Verstopfung der Lebergänge können als Transsudate betrachtet und analysirt werden.

§. 91.

Erbrochene Massen.

Da erbrochene Massen ausser dem Magensafte Speisen, Speichel, Galle, auch Blut, Transsudate und die Umwandlungsprodukte dieser Secrete und Speisen durch Fermentation u. s. w. enthalten können, só würde es sicherlich eine schwierige Aufgabe sein, einen allgemeingültigen Gang der Analyse dieser 'Massen aufzustellen. Die Diagnostik und pathologische Forschung verlangt aber meist nur folgende Nachweise:

1) Sind Speichel oder Magensaft oder Galle oder einige von ihnen in diesen Massen?

2) Hat Verdauung stattgefunden oder sind ohne oder mit derselben Gährungen der Speisen aufgetreten?

3) Ist Transsudation oder Bluterguss in den Magen erfolgt?

4) Sind Fäcalstoffe den Massen beigemengt?

Man untersucht stets zunächst Geruch und Reaction gegen Lakmus. Ueber Vorhandensein von Speichel giebt die Fähigkeit der neutralisirten Massen Amylumlösung in Zucker umzuwandeln Aufschluss, doch kann dies auch von beigemengtem Pancreassecret bewirkt sein. Hinsichtlich der Prüfung siehe Speichel §. 88. Zur Untersuchung auf geschehene Verdauung versucht man in der nöthigenfalls durch Verdünnen mit Wasser, Abgiessen oder Filtriren gewonnene Flüssigkeit Peptone nachzuweisen (vgl. §. 46). Die verdauende Kraft der Flüssigkeit für Albumin untersucht man nach §. 89 Ende. Beimischung von Galle ergiebt die Reaction gegen Salpetersäure mit etwas salpetriger Säure und die Reaction des Alkoholextractrückstandes gegen Schwefelsäure und Zucker nach §. 15.

Die Untersuchung auf Blutbeimengung ist in manchen Fällen schwer, besonders bei reichlich zugleich vorhandenem

Gallenfarbstoff*). Fertigt man ein Alkoholextract unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure an, so wird dasselbe bräunliche Farbe besitzen und durch Zusatz von Alkali in dicken Schichten roth, in dünnen grün werden, wenn es hauptsächlich Hämatin enthält, dagegen wird es grün erscheinen und durch Alkalien braune Farbe erhalten, wenn es besonders Gallenfarbstoff enthält. Schwefeleisen und gerbsaures Eisenoxyd sind durch ihr Verhalten gegen Säuren leicht von Hämatin zu unterscheiden; Pflanzenfarbstoffe werden durch Säuren meist sehr hell gefärbt und durch Chlor schneller zerstört als Hämatin.

Durch transsudirte Flüssigkeiten werden erbrochene Massen alkalisch oder neutral. Die von suspendirten Theilen abfiltrirte Flüssigkeit gerinnt beim Kochen, besonders bei Zusatz eines Tropfens Essigsäure; der Niederschlag ist in überschüssiger Essigsäure löslich und wird aus dieser Lösung durch concentrirte Salzlösungen wieder gefällt. Gährungen in den erbrochenen Massen werden durch ihre Producte nachgewiesen und es sind hierzu besonders die Untersuchungen auf Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure (§. 10 und 14) zu benutzen. Beimischung von Excrementen in den erbrochenen Massen ist auf chemischem Wege kaum möglich, höchstens würde der Gehalt des Aetherextractes an Gallensubstanzen (Cholalsäure, Dyslisin) Schlüsse in dieser Beziehung erlauben.

---

*) In einer schwarzen erbrochenen Flüssigkeit fand Verfasser Gallenfarbstoff im Ueberschusse im schleimigen Sediment, Hämatin im Ueberschusse in den dunkelbraunen in der Flüssigkeit suspendirten Theilchen.

§. 92.

Darminhalt und Excremente.

Qualitative Untersuchung.

Oft ergiebt schon das makroskopische, noch öfter das mikroskopische Aussehn der Excremente, ob sie im Wesentlichen aus Speiseresten oder aus Excretionsproducten des Darmes bestehen. Sind die genossenen Speisen hierdurch nicht zu enträthseln, so sind alle Reactionen mit grossem Misstrauen zu verfolgen. Je weniger Speisereste dagegen die Stuhlgänge enthalten, desto sicherer und einfacher wird die Analyse. Diarrhoïsche Stühle sind nach Filtration wie Exsudate zu behandeln.

Breiige oder feste Kothmassen werden zur Untersuchung auf Albuminstoffe mit kaltem Wasser angerührt, nach dem Absetzen decantirt und die Flüssigkeit durch ein grosses Filter filtrirt. Wenn auch meist nur wenige Tropfen durch das Filter gehen, so sind sie doch hinreichend um den geforderten Nachweis durch Erhitzen zum Kochen, Zusatz von Salpetersäure u. s. w. (vgl. §. 48) zu liefern.

Epithel und Mucin finden sich in jedem Stuhlgange in grosser Menge.

Extracte mittelst Alkohol, Aether, Wasser lassen sich aus frischen Excrementen selten machen, da die Flüssigkeiten nicht filtriren; man verdunstet daher am Besten im Vacuum die gut ausgebreiteten Stoffe zur Trockne, pulverisirt den Rückstand, extrahirt zunächst mit kochendem Alkohol, dann mit Wasser. Die Extracte werden wie die des Blutes und der Transsudate weiter untersucht. Auch die Prüfung auf Harnstoff und Ammoniaksalze geschieht nach den bei den Transsudaten u. s. w. gegebenen Methoden. Ausserdem sind aber im Aetherextracte normaler Fäces, den Ergebnissen der Pettenkofer'schen Probe zu Folge, wahrscheinlich noch Cholalsäure und Dyslisin. Die erstere wird

durch viel heisses Wasser extrahirt, der Extract filtrirt, abgedampft und mit Schwefelsäure und Zucker geprüft, die in Wasser unlöslichen Substanzen mit Aetzkali zum Schmelzen erhitzt, nach dem Erkalten mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether extrahirt, das in Aether ungelöst gebliebene Gemenge mit kaltem Alkohol extrahirt, filtrirt, und das Filtrat nach Verdunsten des Alkohols mit Schwefelsäure und Zucker geprüft (Choloïdinsäure, gebildet aus dem Dyslysin durch Schmelzen mit Aetzkali).

Das Aether- und Alkoholextract können bei Pflanzenkost natürlich Harze u. dergl. enthalten; im Wasserextracte findet sich häufig Glutin, gebildet durch Kochen von Bindegewebsresten aus genossenem Fleisch mit dem extrahirenden Wasser. Der Nachweis von Blutzellen, Eiter wird durch das Mikroskop geliefert. Die Fäces werden häufig an der Luft dunkler braun gefärbt; die hierbei stattfindenden Veränderungen sind unbekannte.

Hämatin ist in den Fäces durch Extraction ihres festen Rückstandes mit schwefelsäurehaltigem Alkohol u. s. w. vgl. §. 91 nachzuweisen, Gallenfarbstoff mit Salpetersäure; oft erhält man nur schwache Andeutungen der Farbenreihe bei tiefer Färbung der Fäces.

Milchklumpen geben noch die Reactionen des durch schwache Säuren coagulirten Caseïn und geben an Aether reichliche Mengen von Fett ab. Fibringerinnsel, Schleimpfröpfe aus Follikeln, halbverdautes Bindegewebe werden durch ihr Verhalten gegen kochendes Wasser und gegen Essigsäure unterschieden siehe I. Abtheilung §§. 44. 46. 48. Schwefeleisen und Schwefelwasserstoff frei, sowie an Alkalimetall gebunden, werden nach §§. 3 und 5 nachgewiesen.

Die quantitative Analyse der Excremente und des Darminhaltes ist, soweit sie ausführbar ist, nicht abweichend von der Analyse des Blutes, Serum u. s. w. siehe diese §§. 80—85.

§. 93.

Schleimsecrete, Sputa.

Bronchialschleim, Nasenschleim u. s. w. sind im normalen Zustande in so geringer Menge vorhanden, dass es kaum möglich ist, etwas davon zur Analyse zu gewinnen. Im abnormen Zustande tritt häufig Vermehrung durch stärkere Secretion oder Transsudation ein und es finden sich dabei die verschiedensten Stoffe, als Hämatin, Gallenfarbstoff, Albumin, Fibrin, Zucker u. s. w. in diesen Secreten. Da sie stets viel Mucin enthalten, ist es oft schwer zu entscheiden, ob Fibrin vorhanden ist oder nicht. Zu diesem Nachweise schüttelt man die Sputa u. dergl. mit viel kaltem Wasser und wäscht damit aus, giesst auf das Ungelöste verdünnte Essigsäure und lässt damit unter öfterem Umschütteln stehn, giesst endlich die Lösung ab, concentrirt sie durch Abdampfen im Wasserbade und fällt das gelöste Fibrin mit concentrirter Lösung von schwefelsaurem Natron oder Ferrocyankalium *). Das Albumin wird beim Waschen der Sputa mit Wasser gelöst und kann durch Kochen u. s. w. nach §. 47 erkannt werden.

Zur Prüfung auf Gallenfarbstoff giesst man unmittelbar Salpetersäure auf die Sputa, siehe §. 41. Hämatin extrahirt man aus den getrockneten Sputis mit schwefelsäurehaltigem Alkohol nach §. 40. Fette sind aus den trocknen Sputis durch Aether oder kochendem Alkohol auszuziehn. Melanin ist nur mikrochemisch in perlgrauen Sputis nachzuweisen.

Die quantitative Bestimmung des festen Rückstandes des Aether-, Alkohol-, Wasserextractrückstandes, der anorganischen Salze geschieht nach den oben für Transsudate u. s. w. angegebenen Methoden. Ebenso würde der Nach-

*) Beim Auswaschen mit Wasser kann auch eine Spur Albumin gefällt und später für Fibrin gehalten werden.

weis vom Ammoniak, Harnstoff nach diesen dort angegebenen Methoden auszuführen sein. Die Beimischung von Speisen, Getränken würde grossentheils durch Nachweis von Stoffen, die hier nicht in Betracht gezogen werden können, oder durch mikroskopische Untersuchung erkannt werden. Anwenheit von Speichel wird durch die Reaction des Rhodanwasserstoff nachgewiesen, die des Magensaftes kann bei sehr scharf saurer Reaction nur vermuthet, aber nicht wohl nachgewiesen werden.

§. 94.

Analyse der Milch.

Qualitative Prüfung.

Der Nachweis der Anwesenheit von Caseïn (§. 48) und reichlicher Mengen von Zucker und Fett reichen hin, eine so untersuchte Flüssigkeit als Milch zu characterisiren; keiner dieser drei Bestandtheile fehlt jemals in der Milch. Zur Prüfung auf Zucker verfährt man nach §. 36. Zur Isolirung der Fette wird die Flüssigkeit mit viel schwefelsaurem Kalk gemischt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, dann mit Aether der gepulverte Rückstand erschöpft, filtrirt, das Filtrat verdunstet.

Fibrin kommt in der Milch höchstens geronnen vor, ist dann mechanisch leicht zu isoliren und für sich zu prüfen. Zur Untersuchung auf Albumin wird vorgeschrieben, durch etwas gewaschenen Lab die Milch zur Gerinnung zu bringen (vgl. §. 48. Caseïn), dann zu filtriren und das Filtrat durch Kochen u. s. w. auf Albumin zu prüfen *). Man ist nicht berechtigt, in einer Milch Albumin anzunehmen, wenn dieselbe kalt ungeronnen erscheint und beim Kochen sich Flocken bilden; es thut dies jede Milch kurz vor dem Sauer-

*) Diese Methode gewährt nicht genügende Sicherheit, eine bessere fehlt aber.

werden durch theilweise Gerinnung des Caseïn. Hämatin, Gallenfarbstoff, Milchsäure, Buttersäure, Fettsäuren, Harnstoff sucht man nach den für Transsudate und Blut gegebenen Methoden auf, indem man jedoch die Milch zur Untersuchung auf die in Alkohol löslichen Stoffe so vorbereitet, wie es oben für die Extraction der Fette (Eintrocknen mit Gyps) angegeben ist, da sonst Albuminstoffe in das Alkoholextract übergehn.

§. 95.

Quantitative Milchanalyse.

Da die Milchkügelchen allmälig sich nach der Oberfläche der Milch zu bewegen, ist die Bestimmung des specifischen Gewichtes und Abmessung zur Ermittelung des Gehaltes der Milch an irgend welchem Bestandtheil alsbald nach Gerinnung der Milch oder nach anhaltendem Umschütteln derselben vorzunehmen.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes geschieht im Piknometer; die Aräometerbestimmung scheint für Milch in keiner Weise anwendbar zu sein.

Bestimmung des festen Rückstandes der Milch, des Caseïn, der Fette und Extractrückstände nach Haidlen.

Feiner gebrannter Gyps wird mit viel Wasser angerührt, auf dem Filter gesammelt, bei 110° getrocknet und fein zerrieben. 15 bis 20 Ccm. der zu untersuchenden Milch werden ferner in eine gewogene Porcellanschale abgemessen oder darin bedeckt gewogen, dann mit einer genau gewogenen Quantität des getrockneten Gypses (etwa 2 bis 3 grm.) versetzt*), umgerührt, über kleiner Flamme zum Sieden erhitzt und darauf im Wasserbade und Luftbade bei 110° oder

*) Schwefelsaurer Baryt, Fluorcalcium, Kieselerde wirken fast ebenso als Gyps.

besser über Schwefelsäure mittelst der Luftpumpe zur völligen Trockne gebracht und der Rückstand gewogen. Das Gewicht des Rückstandes der Milch ergiebt sich dann durch Subtraction des Gewichtes vom Gyps, welcher zugemengt war, vom erhaltenen Gewichte des trocknen Gemenges.

Man zerreibt nun mit dem Achat-Pistill die trockne Masse, bringt sie dann in ein trocknes nebst Stöpsel gewogenes Kölbchen (erleidet man hierbei Verlust, so ist die Masse abermals im Kolben in obiger Weise zu trocknen und zu wägen, und hierauf das später gefundene Gewicht der Fette u. s. w. zu beziehen), schüttet eine Quantität Aether auf das Pulver, verschliesst das Kölbchen, schüttelt um und lässt einige Zeit stehn, filtrirt dann durch ein gewogenes Filter, indem man das ungelöst gebliebene Pulver möglichst im Kolben zurücklässt. Man wiederholt das Ausziehen und Nachwaschen mit Portionen von Aether so lange, bis einige Tropfen des filtrirenden Aethers, auf einem Uhrglas verdunstet, keinen merklichen Rückstand mehr lassen, und wäscht auch das Filter sorgfältig mit Aether. Man trocknet dann Kolben, Pulver und Filter bei 110° oder mit der Luftpumpe und wägt bedeckt, giesst starken Alkohol auf das Pulver im Kölbchen, erhitzt zum schwachen Kochen, filtrirt durch dasselbe Filter, durch welches das Aetherextract filtrirt war, und wäscht mit neuen Portionen Alkohol Pulver und Filter, zuletzt das Filter allein mit der Spritzflasche, trocknet dann abermals Kölbchen, Pulver und Filter in obiger Weise und wägt. Das Aether- sowie das Alkoholextract verdunstet man gesondert auf Wasserbad und Luftbad in gewogenem Becherglase zur Trockne und wägt den bleibenden Rückstand. Endlich bringt man den Alkoholextractrückstand mit etwas Wasser in einen gewogenen Porzellantiegel, dampft im Wasserbade zur Trockne ein, verascht die trockne Masse bei mässiger Hitze und wägt die Asche.

Berechnung der Analyse.

Das Gewicht des Milchrückstandes, welcher extrahirt ist, war bekannt, sowie das Gewicht des Pulvers (des eigentlichen Milchrückstandes + Gyps). Zieht man von diesem Gewichte das Gewicht des Pulvers nach der Aetherextraction ab, so erhält man das Gewicht des Aetherextractrückstandes, und hierfür giebt die directe Bestimmung dieses Extractrückstandes die Controle. Zieht man ferner das Gewicht des Pulvers nach der Alkoholextraction von dem Gewichte desselben vor derselben ab, so erhält man das Gewicht des Alkoholextractrückstandes, und hierfür giebt die directe Bestimmung des Gewichts wiederum die Controle. Zieht man von dem Gewichte des Alkoholextractrückstandes das Gewicht der Asche ab, so erhält man das Gewicht der organischen Stoffe dieses Extractes. Das Gewicht des Pulvers nach Extraction mit Aether und Alkohol endlich weniger das Gewicht des darin befindlichen Gypses ist gleich dem Gewichte des Caseïn + unlösliche Salze.

Die Bestimmung der löslichen und unlöslichen Salze der Milch geschieht nach dem S. 148 angegebenen Verfahren.

§. 96.

Bestimmung des Buttergehaltes der Milch nach Marchand*).

Zur schnellen annähernden Bestimmung des Buttergehaltes der Milch hat Marchand vorgeschlagen, in eine unten geschlossene, 10 bis 12mm weite, in drei Abschnitte über einander, jeden zu 10 Ccm. Inhalt, getheilte Röhre 10 Ccm. von der zu untersuchenden Milch zu bringen, ein paar Tropfen kaustische Natronlauge hinzuzufügen, dann 10 Ccm. Aether aufzuschütten, nach schneller Schliessung der Röhre sofort stark durch einander zu schütteln, endlich 10 Ccm. Al-

*) Poggiale Traité d'analyse chimique. p. 518.

kohol von 90 pCt. hinzuzufügen, schnell zu schliessen, sorgfältig die Flüssigkeiten durch einander zu schütteln, die verschlossene Röhre aufrecht in ein Wasserbad von 40° zu stellen und so lange darin zu erhalten, bis die sich an der Oberfläche des Gemenges ansammelnde Oelschicht nicht mehr an Volumen zunimmt.

Um die Dicke dieser Butterschicht bestimmen zu können müssen wenigstens die obersten 3 Ccm. unterhalb der obersten Marke an der Röhre und ebenso 1 Ccm. (also das 31ste des ganzen Volumen) darüber in Zehntel an der Röhre getheilt sein. Eine etwa 35 Ccm. enthaltende, direct in Zehntelcubiccentimeter getheilte Röhre, wie man sie zu vielen Untersuchungen benutzt, dient somit auch für diese Butterbestimmung sehr gut.

Hat man keine Volumenzunahme der Butterschicht mehr bemerkt, so liest man ab, wie gross das Volumen derselben ist. Multiplicirt man dies Volumen (in Ccm. ausgedrückt) mit 0,233 grm., so erhält man das Gewicht der von den untersuchten 10 Ccm. Milch ausgeschiedenen Butter, oder wenn man jenes Volumen mit 23,3 grm. multiplicirt, so erhält man das Gewicht Butter, welches ein Litre jener Milch, auf diese Weise behandelt, ausscheiden würde.

Da nun aber auch die unter der Butterschicht stehende Flüssigkeit noch etwas Butter enthält und zwar 12,6 grm. Butter für die Milchflüssigkeit von 1 Litre Milch, so erhält man den wirklichen Gehalt der Milch an Butter, wenn man zu dem beobachteten Volumen der Butterschicht, in Ccm. ausgedrückt und mit 23,3 multiplicirt, noch diese Zahl 12,6 grm. addirt. Eine Milch z. B., von welcher 10 Ccm., auf obige Weise untersucht, 1,7 Ccm. Butterschicht geliefert haben, enthält im Litre (12,6 + 1,7 . 23,3) grm. = 52,21 grm. Butter.

§. 97.

Bestimmung des Milchzuckergehaltes mit dem Polarisationsapparate.

Ein Cylindergläschen von etwa 20 Ccm. Inhalt füllt man zweimal mit Milch und schüttet diese in einen Kolben von etwa 100 Ccm. Inhalt, füllt das Gläschen dann noch einmal mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd von etwa 1,08 spec. Gewichte, schüttet dies Volumen zu den 2 Volumen Milch, schüttelt um und erhitzt über der Flamme zum Kochen, filtrirt darauf bedeckt, um Verdunstung möglichst zu vermeiden. Das erkaltete Filtrat untersucht man in 100mm. langer Röhre im Ventzke'schen Polarisationsapparate nach der §. 67. angegebenen Methode. Ist die Milch schwach alkalisch oder neutral, so erhält man durch jene Behandlung mit essigsaurem Bleioxyd und Kochen ein vollkommen klares, wasserhelles Filtrat, ist dagegen die Milch sauer, so ist es nothwendig, vor dem Kochen durch etwas kohlensaures Natron zu neutralisiren (man hüte sich vor grossem Ueberschusse der Soda, ein kleiner Ueberschuss wird durch Fällung von kohlensaurem Bleioxyd und Bildung von essigsaurem Natron unschädlich); es wird dann durch Kochen und Filtriren eine klare, farblose Flüssigkeit erhalten, welche sich ausserordentlich genau im Polarisationsapparate untersuchen lässt.

Hat man im Ventzke'schen Apparate die Drehung bestimmt und auf Scala und Nonius abgelesen, so findet man den Procentgehalt der Milch an Milchzucker, indem man die Angabe der Scala mit $\frac{3}{2}$ und dann noch mit 0,96 multiplicirt, oder indem man gleich mit 1,44 multiplicirt*).

---

*) Die Drehung gleicher Gewichte Harnzucker und Milchzukker in 100 Ccm. Lösung verhält sich wie 0,961 : 1. nach E. O. Erdmann, Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie. 1855.

Wenn z. B. eine auf obige Weise behandelte Milch eine Flüssigkeit gab, welche nach dem Erkalten in der 100mm langen Röhre untersucht eine Ablenkung von 3,2 Scalentheilen bewirkte, so wird diese Milch 3,2 . 1,44 oder 4,6 grm. Milchzucker in 100 Ccm. Milch enthalten.

§. 98.

Analyse des Eiters.

Wenn der Eiter nicht sehr bedeutende Consistenz besitzt, kann man durch Filtration meist ein ziemlich klares Eiterserum erhalten. Die Untersuchung dieses letzteren, sowie die des Eiters überhaupt, geschieht nach den oben §. 74. u. ff. angegebenen Methoden. Die Untersuchuug der einzelnen Fette des Eiters ist bis jetzt nur sehr unvollkommen möglich geworden. Beimischungen von Blut, Milch, Galle, Fäcalstoffen, Harn sind durch Nachweis des Hämatin, Caseïn und Zucker, des Gallenfarbstoffes, der Gallensäure, des Harnstoff u. s. w. oft sehr leicht zu erkennen.

Liefer. 43. S. 502. Die oben untersuchte Flüssigkeit besteht aus $\frac{1}{3}$ Bleilösung und $\frac{2}{3}$ Milch, man hat also mit $\frac{3}{2}$ zu multipliciren, um den Milchzuckergehalt der Milch zu finden. Directe Versuche haben mir gezeigt, dass das Drehungsvermögen des Milchzuckers durch Kochen mit neutralem essigsauren Bleioxyd nicht verändert wird.

VI. Analyse der Gewebe und Organe.

§. 99.

Trennung der Körper von einander.

Die Stoffe, welche die Gewebe bilden, sind eigentlich allein Keratin, Collagen, Chondrogen, phosphorsaure und kohlensaure Erden; es finden sich aber in den Organen ausser den in allen Flüssigkeiten des Organismus gelösten Stoffen noch Syntonin, Fette, Amyloïde Substanz, Glycogen u. s. w., es muss daher im Folgenden auch auf diese Rücksiaht genommen werden.

Zur Trennung der einzelnen Stoffe eines zu untersuchenden Gewebes oder Organs ist dasselbe zunächst durch Zerhacken oder Zerreiben u. s. w. zu zerkleinern, dann

1. der Brei in kaltes Wasser einzutragen, unter öfterem Umrühren einige Zeit stehen zu lassen, darauf die Flüssigkeit abzugiessen, der Brei in einem leinenen oder Oelpresstuch-Beutel mit möglichster Kraft auszupressen, dann abermals in Wasser einzutragen, abzugiessen, auszupressen u. s. w., bis durch das kalte Wasser keine Stoffe mehr gelöst werden. Die gesammelten Flüssigkeiten werden als Kaltwasserextract, wie im folgenden Paragraphen angegeben wird, weiter behandelt;

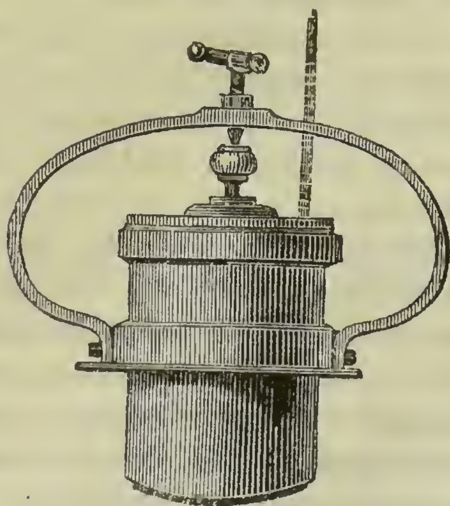
2. die ungelösten Stoffe bringt man wenn man in dem zu untersuchenden Organe Syntonin vermuthet, in eine grössere Quantität mit Salzsäure versetzten Wassers (1 bis 2 Thl. Salzsäure auf 1000 Thl. Flüssigkeit), und extrahirt

damit in derselben Weise, wie es in 1. für den Kaltwasserextract angegeben ist, so lange Lösung erfolgt; wäscht endlich mit kaltem Wasser nach und presst aus, um die im Gewebe rückständige Salzsäure zu entfernen;

3. die ausgepresste Flüssigkeit wird dann mit kochendem Alkohol in einem Kolben behandelt oder mit einem Gemisch von Aether und Alkohol, heiss durch Papier filtrirt und die Extraction so lange wiederholt, bis der Alkohol keine Fette mehr auszieht;

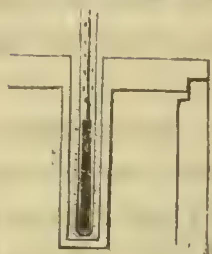
4. die ungelösten Substanzen werden jetzt in einer Schale auf dem Wasserbade durch Verdunsten von noch anhängendem Alkohol befreit, dann in einen Kolben gebracht und mit ihrer 20- bis 30fachen Menge Wasser überschüttet, der Hals des Kolben vor dem Gebläsefeuer in eine etwa 1 mm im Durchmesser haltende Röhre ausgezogen, dann die Flüssigkeit im Kolben zum Kochen erhitzt und schnell die enge Röhre über einer Lampe zugeschmolzen. Der Kolben wird in Leinwand oder Papier eingewickelt, in den Papin'schen Topf gestellt und 3 bis 4 Stunden bei einer Temperatur von 130—140° darin gelassen.

(*Fig. 20 A.*)



Die Abbildung *Fig. 20 A.* zeigt einen Papin'schen Topf von zweckmässiger Construction für derartige Untersuchungen. Derselbe wird aus gewöhnlichem Dampfkesselblech gearbeitet, der Boden eingeniethet; der Deckel ist von Gusseisen, *Fig. 20 B.* zeigt im Durchschnitt die Lagerung des Deckels auf dem Rande des Topfes; natürlich sind die Ränder des Topfes

(Fig. 20 B.)



und Deckels abgedreht und geschliffen. Durch eine Schraube, welche in einem Gewinde durch die Mitte eines zu beiden Seiten des Topfes befestigten, 1″ starken, Stahlbügels geht, wird der Deckel auf die Weise mit dem Rande gegen den Rand des Topfes gedrückt, dass die Schraube den Stahlbügel bei ihrer Umdrehung anspannt. Der Stützpunkt der Schraube ist ein Knopf auf der Mitte des Deckels. Ein kleiner durch die Schraube geschlagener Zeiger zeigt auf einer kreisförmigen Scala auf dem Stahlbügel rings um die Schraube den Druck an, welchen der Stahlbügel ausübt, oder mit andern Worten die Spannung, welche Dämpfe im Topfe haben müssten, um den Deckel zu heben. Der Deckel ist somit zugleich für jede beliebige Spannung (in den hier nöthigen Grenzen) als Sicherheitsventil zu gebrauchen. Seitlich befindet sich im Deckel eine Oeffnung, in welche eine etwa $\frac{1}{4}$″ im Durchmesser habende, 3 bis 4″ lange, unten geschlossene Eisenröhre eingesetzt ist; diese Röhre dient, theilweise mit Quecksilber gefüllt, zur Aufnahme des unteren Theils eines Thermometers. *Fig. 20 B.* zeigt im Durchschnitt Röhre und Thermometer.

Zur Ausführung des obigen Verfahrens füllt man den Topf drei Viertel voll Wasser, setzt in dasselbe den gefüllten und umwickelten Kolben, legt den Deckel auf den Topf, bringt Stahlbügel und Schraube in die Stellung, dass sie den Deckel gerade in seiner Lage erhalten, ohne dass der Stahlbügel gespannt ist, füllt die Röhre zum Theil mit Quecksilber, setzt ein Thermometer ein, und bringt dann den Topf auf ein Kohlenöfchen oder ein Küchenherdfeuer. Sobald das Kochen des Wassers im Topfe sich durch Entweichen von etwas Dampf zwischen Topfrand und Deckel bemerklich macht, wird das Thermometer 100° zeigen; man schliesst jetzt den Deckel fest durch die erforderliche Um-

drehung der Schraube, so dass der Zeiger auf der Scala 3 Atmosphären angiebt, als die Spannung, welche der Dampf erreichen kann, und erhält bei genügender Feuerung diese Spannung 3 bis 4 Stunden lang, ohne zu bedeutenden Dampfverlust durch zu starke Feuerung zu veranlassen. Darauf nimmt man den Topf vom Feuer, lässt ihn erkalten, öffnet, trocknet aussen den Kolben, sprengt mit 1 Tropfen Wasser und heissem Glassstabe die Spitze des Kolben ab und filtrirt die Flüssigkeit heiss (wo möglich im Wasserbadtrichter) durch ein nicht zu kleines Filter und wäscht mit heissem Wasser aus.

Ist genügend und mit hinlänglicher Menge Wasser gekocht worden, so filtrirt die Flüssigkeit sehr leicht, selbst kalt, da dann die Leimstoffe in die kalt lösliche Modification übergeführt sind.

5. In den ungelösten Stoffen etwa noch vorhandene, geronnene Albuminstoffe können durch anhaltende Maceration mit verdünnter Essigsäure gelöst und vom Keratin u. s. w. getrennt werden.

Anmerkung. Diese Methode der Trennung der einzelnen Gruppen von Stoffen ist auf alle Organe und Gewebe anwendbar mit Ausnahme der Nerven und Knochen. Die letzteren sind nach §. 102 zu untersuchen; die Nervensubstanz lässt keine Filtration des Wasserextractes zu; man muss daher Gehirn- und Nervensubstanz zunächst mit heissem Alkohol und Aether extrahiren, dann mit kaltem Wasser, Kochen mit Wasser u. s. w. behandeln.

§. 100.

Qualitative Analyse der Extracte der Gewebe und Organe.

1. Das Kaltwasserextract der Organe giebt trotz der Unmöglichkeit, das Blut aus denselben vor der Untersuchung völlig zu entfernen, fast immer saure Reaction gegen Lakmus. Wegen des Blutgehaltes der Organe enthält das Extract Albumin und Hämatoglobulin in geringer Menge;

man entfernt dieselben durch Kochen des Extracts, nöthigenfalls unter Hinzufügung einiger Tropfen Essigsäure. Darauf wird die Flüssigkeit filtrirt, im Filtrate mit Aetzbaryt im Ueberschusse die ganze Phosphorsäure und etwaige Schwefelsäure gefällt, durch Einleiten von Kohlensäure der überschüssige Aetzbaryt neutralisirt, zum Kochen erhitzt, heiss filtrirt und das Filtrat zum dünnen Syrup eingedampft. Das weitere Verfahren zum Nachweis des Kreatin, Kreatinin, Inosit, Inosinsäure, Milchsäure, Taurin, Hypoxanthin, Leucin, Tyrosin, Sarkin u. s. w. ist bei den betreffenden Stoffen in der I. Abtheilung angegeben.

Zum Nachweis des Zuckers in Gewebsflüssigkeiten zieht man die zu Brei zerhackten Gewebe mit kaltem Wasser aus, filtrirt, coagulirt das Filtrat durch Kochen und Zusatz von schwefelsaurem Natron, filtrirt und prüft das Filtrat, wie S. 102—105 angegeben ist.

Auf Gallensäure untersucht man das Kaltwasserextract ohne vorherige Ausfällung der Phosphorsäure wie ein Transsudat.

Für die näheren Details der bei den einzelnen Geweben mit Vortheil einzuschlagenden Methoden ist besonders wichtig die Monographie v. Liebig's über das Fleisch. Die von Frerichs und Städeler eingeschlagene Methode zum Nachweis des Leucin und Tyrosin ist bereits in I. Abtheilung S. 71 angegeben.

2. Der Alkohol-Aetherextract kann ausser den Fetten noch Cholesterin, Stearinsäure, Palmitinsäure, Cerebrinsäure, Oleophosphorsäure enthalten. Man entfernt den Alkohol durch Destillation oder Verdunsten im Wasserbade und weist nach §§. 11., 16., 17., 34. die einzelnen Substanzen nach.

3. Das mittelst sehr verdünnter Salzsäure extrahirte Syntonin wird durch Neutralisation dieser Lösung mit Aetzammoniak als weisse Flocken gefällt.

4. Das durch Digestion im Papin'schen Topf erhaltene Heisswasserextract kann Glutin und Chondrin enthalten. Letzteres wird durch zugesetzte Essigsäure gefällt; giebt dann die nach Erwärmen abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdunsten einen festen Rückstand und wird dessen Lösung in Wasser durch Gerbsäure in weissen Flocken gefällt, so ist Glutin zugegen.

Der durch Essigsäure bewirkte Niederschlag wird nach S. 125 auch auf Proteïntritoxyd, welches sich beim Kochen in geringer Menge gebildet haben kann, geprüft.

5. Die durch Essigsäure extrahirten Albuminstoffe werden durch Verdunsten der Lösung im Wasserbade erhalten.

Der in kaltem oder heissem Wasser, in Alkohol und Essigsäure unlösliche Theil der Gewebe kann ausser Keratin noch Hämatoïdin, Melanin, auch etwas Hämatin oder Biliverdin enthalten. Hämatoïdin und Melanin können nicht isolirt, sondern nur durch mikroskopische Beobachtung ihres Verhaltens gegen Schwefelsäure, Kalilauge u. s. w. erkannt werden (vergl. S. 115, 116). Hämatin und Biliverdin werden aus der getrockneten Substanz durch schwefelsäurehaltigen Alkohol extrahirt und nach S. 114 und 119 untersucht.

Keratin findet sich als Rückstand bei Untersuchung eines jeden Gewebes, wenn auch in einigen, z. B. Bindegewebe, Knorpel, Knochen in sehr geringer Menge. Es behält auch nach der angegebenen Behandlung seine Formen bei, wenn die Häutchen, die es bildet, nicht allzu dünn sind, z. B. Epithelzellenmembranen; auch diesen letzteren kann man bis zu einem gewissen Grade ihre mikroskopische Form durch Maceration in nicht zu schwacher Natronlauge wiedergeben.

§. 101.

Quantitative Analyse der Gewebe und Organe.

Die Trennung der Gruppen und der einzelnen Stoffe behufs der quantitativen Bestimmung derselben ist im Ganzen nach denselben Methoden auszuführen, als sie für die qualitative Untersuchung in den beiden letzten Paragraphen angegeben ist.

Ein möglichst grosses Stück des zu untersuchenden Organs wird zerhackt, zerstossen, zerrieben, der Brei gut durch einander gemengt und von demselben

1. eine Portion von etwa 2 bis 5 grm. in einem Porcellanschälchen bedeckt abgewogen und zur Bestimmung des festen Rückstandes benutzt;

2. eine Portion von etwa 30 grm. gleichfalls bedeckt abgewogen; sie dient zur Anfertigung der Extracte. Die erstere Portion bringt man im Wasserbade, endlich im Luftbade bei 120° zur völligen Trockne und wägt nach Erkalten über Schwefelsäure, dann wird sie zur Anfertigung und Bestimmung der Asche nach §. 52 benutzt. Die zweite Portion behandelt man in der oben beschriebenen Weise mit kaltem destillirten Wasser, filtrirt aber nicht durch Zeuge, sondern durch Papier und wäscht auf dem Filter sorgfältig mit kaltem Wasser aus, bis die klare filtrirende Flüssigkeit keine Stoffe mehr gelöst enthält. Die gesammten Filtrate werden vereinigt und wie ein Transsudat nach §. 74 u. ff. untersucht.

Die ungelöste Substanz der Gewebe wird mit der Spritzflasche sorgfältig vom Filter in ein Becherglas gespült und mit 1 pro Mille Salzsäure enthaltendem Wasser einige Zeit behandelt, filtrirt, mit derselben Flüssigkeit und endlich mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Das filtrirte Extract wird mit Aetzammoniak schwach alkalisch gemacht, dann im Wasserbade einige Zeit zur Entfernung des überschüs-

sigen Ammoniak digerirt, das flockig ausgeschiedene Syntonin auf gewogenem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, im Luftbade bei 120° getrocknet und nach Erkalten über Schwefelsäure gewogen.

Die auch in verdünnter Salzsäure unlösliche Substanz wird nun mittelst der Spritzflasche mit Alkohol in einen Kolben gebracht, mit Alkohol oder Alkohol und Aether einige Zeit gekocht, dann kochend filtrirt und sorgfältig mit kochendem Alkohol sowohl die Substanz, als auch das Filter ausgewaschen.

Das Alkoholextract wird im Wasserbade verdunstet, der Rückstand im Luftbade bei 110 bis 120° getrocknet und nach Erkalten gewogen. Die auch von Alkohol nicht gelöste Substanz trocknet man etwas zur Entfernung des anhängenden Alkohols im Luftbade, bringt sie dann in einen Kolben, fügt die 10 bis 20fache Quantität Wasser hinzu, so dass das Wasser bis zum Halse des Kolbens reicht, schmilzt dann nach dem in §. 99 angegebenen Verfahren den Kolben zu und erhitzt im Papin'schen Topfe 4 Stunden lang, öffnet dann den Kolben, filtrirt heiss, wäscht mit heissem Wasser aus, bringt das Extract im Wasserbade, endlich im Luftbade zur völligen Trockne bei 120° und wägt nach Erkalten über Schwefelsäure; löst dann wiederum in heissem Wasser, wenn Chondrin vorhanden war, fällt dasselbe mit Essigsäure, digerirt kurze Zeit im Wasserbade und lässt einige Tage stehn, giesst dann die stets ein wenig trübe Flüssigkeit ab, trocknet das gefällte Chondrin bei 120° und wägt. Der auch in heissem Wasser unlösliche Theil wird noch mit Essigsäure (verdünnt) macerirt, die abgegossene Flüssigkeit einigemal erneuert, endlich das gesammte Essigsäureextract im Wasserbade, zuletzt im Luftbade bei 120° getrocknet, nach Erkalten über Schwefelsäure gewogen; ebenso trocknet und wägt man auch die in allen Lösungsmitteln ungelöst gebliebene Substanz.

Anmerkung I. Enthält die zu analysirende Substanz kein Syntonin, so unterlässt man die Extraction mit verdünnter Salzsäure.

Anmerkung II. Die Aufsuchung und quantitative Bestimmung des Ammoniak und Harnstoff geschieht am Besten, indem man die fein zerhackten Gewebe mit kaltem Alkohol anrührt, nöthigenfalls mit Essigsäure ansäuert, dann filtrirt, das Filtrat mit der Luftpumpe über Chlorcalcium trocknet, den Rückstand mit Aether extrahirt, filtrirt, das Filtrat verdunstet, den Rückstand mit ein Paar Tropfen Wasser aufnimmt und diese auf einer Uhrschale über Schwefelsäure trocknet und den Rückstand wägt, oder in der in I. Abtheilung angegebenen Weise auf Ammoniak oder Harnstoff prüft. Es können Kreatinin und Leucin beigemengt erscheinen, vgl. §§. 21 und 23.

Anmerkung III. Eine zweckmässige Untersuchungsmethode der in Wasser löslichen Substanzen des Gehirnes oder der Nerven giebt W. Müller in seiner Untersuchung über die chemischen Bestandtheile des Gehirns. Wöhler und Liebig Annalen. Bd. 103. p. 131.

Die in Wasser löslichen Stoffe in andern Organen werden im Kaltwasserextracte derselben wie in einem Transsudate bestimmt.

§. 102.

Analyse der Knochen

Zur Bestimmung des Wassers, der festen organischen und anorganischen Stoffe behandelt man die im Mörser möglichst fein gestossenen Knochen ebenso, wie es in §. 101 von den Geweben im Allgemeinen angegeben ist. Auch hier wägt man 2 bis 5 grm. des Knochenbreies ab, trocknet bei 120°, wägt und verascht nach §. 52, nur ist es nöthig nach dem Glühen der unlöslichen Salze die ausgetriebene Kohlensäure durch Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak zu restituiren, nochmals bis zum schwachen Rothglühn zu erhitzen und dann nach dem Erkalten zu wägen.

Zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile der Knochen wägt man etwa 10 grm. des Knochenbreies oder feuchten Pulvers ab, trägt die gewogene Substanz in destillirtes Wasser ein und macerirt damit einige Stunden, filtrirt dann und wäscht mit Wasser aus. Die ungelöst gebliebenen Stoffe werden in Alkohol gebracht und damit gekocht (oder mit einem Gemisch von Aether und Alkohol), heiss durch gewogenes Filter filtrirt, nochmals mit einer Portion Alkohol gekocht, der Alkohol abfiltrirt und diese Procedur so lange fortgesetzt, bis der Alkohol keine Fette mehr löst. Man wäscht dann das Filter mit Alkohol und Aether sorgfältig aus. Der Alkoholextract und der Kaltwasserextract werden nun gesondert zur Trockne im Wasserbade verdunstet, im Luftbade bei 120° getrocknet. Auch die ungelöst gebliebene Knochensubstanz wird bei 120° getrocknet und nach Erkalten über Schwefelsäure gewogen. Von der gewogenen Substanz wägt man etwa die Hälfte ab und bringt sie in den Will-Fresenius'schen Kohlensäureapparat (Fig. 16. S. 157), giesst etwas destillirtes Wasser auf, füllt die Röhre *C.* möglichst hoch mit starker Salzsäure und bestimmt dann in der Seite 157—158 beschriebene Weise das Gewicht der in der Knochensubstanz enthaltenen Kohlensäure. Es ist zweckmässig nach Beendigung der Entwikkelung der Kohlensäure die noch an den Knochenfragmenten haftenden Blasen durch Schütteln oder Durchleiten trockner atmosphärischer Luft, nicht durch Erwärmen zu entfernen.

Nach beendeter Kohlensäurebestimmung bringt man die von der Salzsäure nicht gelöste organische Knochensubstanz auf ein Filter, wäscht sorgfältig mit kaltem Wasser aus, um die Salzsäure völlig zu entfernen, bringt dann das Ungelöste mit Hülfe der Spritzflasche in ein Kölbchen, füllt es soweit mit Wasser, dass man noch den Hals zu einer dünnen Röhre ausziehen kann, und schmilzt die Substanz

mit Wasser in der in §. 99. beschriebenen Weise ein, kocht dann 3 bis 4 Stunden im Papin'schen Topfe, öffnet in der angegebenen Weise danach, filtrirt heiss durch ein gewogenes Filter, wäscht mit kochendem Wasser aus, trocknet dann die ungelöst gebliebene Substanz (Knochenzellen und Gefässhäute) mit dem Filter bei 120° im Luftbade und wägt nach dem Erkalten über Schwefelsäure. Die Leimlösung bringt man in einer kleinen Porcellanschale zuerst im Wasbade, dann im Luftbade bei 120° zur Trockne und wägt den Rückstand.

Den andern Theil der mit kaltem Wasser und Alkohol extrahirten, darauf getrockneten Knochensubstanz verascht man nach dem §. 52. angegebenen Verfahren und bestimmt nach §§. 53. und 54. in der Asche die einzelnen Bestandtheile, indem man mit Salzsäure löst, die Lösung mit reinem Aetzammoniak fällt, einige Stunden verschlossen stehn lässt, dann schnell unter Verschluss, am besten unter einer Glocke, über Aetzkalk oder Kalilauge filtrirt, mit ausgekochtem Wasser und einigen Tropfen Ammoniak auswäscht und dann im Filtrate Kalk und Magnesia im Niederschlage durch Aetzammoniak, nach Behandlung mit Essigsäure, phosphorsaures Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure bestimmt, wie es §. 53. II. 5. u. 6. und §. 54. vorschreiben. Man erhält so zunächst durch Lösung des Niederschlages in Essigsäure das phosphorsaure Eisenoxyd ungelöst, in der essigsauren Lösung durch Fällung mit oxalsaurem Ammoniak den oxalsauren Kalk und nach Auswaschen, Trocknen und Glühen desselben kohlensauren Kalk, durch Fällung des Filtrates mit Ammoniak, Stehenlassen, Filtriren, Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser, Trocknen und Glühen pyrophosphorsaure Magnesia und nachher durch Fällen des Filtrates mit Chlorammonium und etwas schwefelsaurer Magnesia, Stehenlassen, Filtriren, Auswaschen, Trocknen, Glühen des Niederschlages wieder pyrophosphor-

saure Magnesia, welche die Phosphorsäure enthält, welche in der Flüssigkeit vorher durch Ammoniak aus Mangel an Magnesia nicht gefällt war, und die hauptsächlich dem vorher ausgefällten Kalke zugehörte.

Berechnung der Analyse.

Man berechnet zunächst den festen Rückstand und die anorganischen Bestandtheile auf 100 grm. nasser Knochensubstanz, dann ebenso die Rückstände des Kaltwasserextractes (welches die löslichen anorganischen Stoffe enthält) und des Alkohol-Aetherextractes, sowie die ungelöst gebliebene Knochensubstanz auf 100 grm. Knochen.

Es ist nun leicht auszurechnen, wie viel nasser Knochensubstanz die zur Kohlensäure- nnd Leim-, Keratin-Bestimmung einerseits, und wie viel nasser Knochensubstanz die zur Bestimmung der einzelnen anorganischen Stoffe andrerseits genommene trockne extrahirte Substanz entspricht. Man berechnet, nachdem man dies gefunden hat, das Gewicht der Kohlensäure, des Leimes, des Keratin, des Kalkes, der Magnesia, Phosphorsäure, Eisenoxyd auf 100 grm. nasser Knochensubstanz. In dieser Analyse finden sich mehrfache Controlen, z. B. die Summe des festen Rückstandes der Extracte und der in Wasser und Alkohol unlöslichen Substanzen muss gleich dem direct bestimmten festen Rückstande sein u. s w.; aus denselben ergiebt sich der bei der Analyse erlittene Verlust. Die Summe der Phosphorsäure, Magnesia, des Kalkes, Eisenoxyds und der Kohlensäure ist geringer als die Summe der in Wasser unlöslichen anorganischen Stoffe und muss es sein*). Um nun aus den ein-

*) Die Knochen enthalten etwas Fluor, welches über doppelt so hohes Atomgewicht hat, als Sauerstoff, daher ist Kalk leichter als sein Aequivalent Fluorcalcium. Da man nur eine schlechte qualitative und gar keine quantitative Bestimmungsmethode des Fluor hat, ist die Betrachtung dieses Stoffes hier absichtlich übergangen.

zelnen Säuren und Basen die in den Knochen enthaltenen Salze zusammenzusetzen, berechnet man zunächst die in 100 grm. Knochen enthaltene Kohlensäure auf Kalk als C^2O^4, 2 CaO; das phosphorsaure Eisenoxyd wird als solches bestimmt und für 100 grm. Knochen berechnet; die Magnesia in 100 grm. Knochen wird auf Phosphorsäure als PO^5, 3 MgO berechnet, die noch von der für 100 grm. Knochen berechneten Phosphorsäure dann übrigbleibende Quantität wird auf Kalk als PO^5, 3 CaO berechnet und der nun noch übrige Kalk als Fluorcalcium in Rechnung gebracht. Nach dieser Berechnung soll die Menge dieser Salze gleich der besonders bestimmten Summe der unlöslichen anorganischen Salze sein. Es wird dies natürlich nicht vollständig der Fall sein, und es lässt sich gegen diese Berechnung auch Manches einwenden.

Die Zahnsubstanzen werden ganz auf dieselbe Weise analysirt als Knochensubstanz.

VII. Analyse der Concretionen.

§. 103.

Allgemeine Regeln.

Fast alle Concretionen enthalten sowohl organische als unorganische Substanzen. Concremente, welche sich in Geweben finden und nicht in Drüsengängen oder Gefässen liegen, z. B. Verkalkungen der Arterien, Concremente in den Lungen, verkalkte Muskeln, Lymphdrüsen, können nach der Methode der Knochenanalyse untersucht werden.

Speichel- und Pancreas-Steine und Phlebolithen sind hinsichtlich ihrer organischen Bestandtheile noch nicht so genau untersucht, dass sich ein Gang der Untersuchung an-

geben liesse, die Untersuchung der anorganischen Bestandtheile derselben wird nach §§. 52—54. ausgeführt.

Kennt man von einer Concretion, deren Constitution zu untersuchen ist, den Ursprung nicht, so prüft man zunächst durch Erhitzen einer pulverisirten Probe auf Platinblech auf organische oder anorganische Bestandtheile, Schmelzbarkeit und Geruch beim Verbrennen. Schmilzt ein Stein leicht beim Erwärmen mit Hinterlassung von wenig Asche beim Verbrennen, so kann man vermuthen, dass es ein Gallenstein sei. Man prüft ferner das Verhalten des Pulvers gegen heisses Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure, Salzsäure, Aetzkali und stellt mit einer geringen Menge die Murexidprobe an. Durch diese Proben erfährt man, ob man es mit Cholesterin, harnsauren, oxalsauren, kohlensauren, phosphorsauren Salzen zu thun hat; die Reaction des Pulvers gegen schwache Jodlösung oder Jodlösung und Schwefelsäure, mit dem Mikroskope untersucht, giebt Auskunft über die Anwesenheit amyloïder Substanz (z. B. in Prostataconcrementen).

Die grösste Mannichfaltigkeit der Zusammensetzung zeigen die Concretionen in den Harnwegen; für ihre Analyse geben die folgenden Paragraphen den Gang an. Die Darmsteine bestehen ausser etwaigen Faecalconcretionen aus phosphorsaurem Kalke, phosphorsaurer Magnesia und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia; ihre Analyse kann daher auf dem für Concretionen der Harnwege angegebenen Wege ausgeführt werden.

§. 104.

Concretionen in den Harnwegen.

Qualitative Analyse.

1. Der zu untersuchende Stein, Gries u. s. w. wird im Achatmörser möglichst fein gepulvert, das Pulver in kochendes Wasser gebracht, einige Zeit darin digerirt, dann heiss

filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen, das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen abgedampft, dann einige Stunden im Becherglase kalt hingestellt. Dies Wasserextract kann enthalten: harnsaures Natron und Spuren von freier Harnsäure, harnsaurem Ammoniak und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Nach dem Erkalten scheiden sich alle diese Substanzen grösstentheils aus. Man versetzt nun mit etwas Salzsäure und lässt einige Stunden stehen, der Niederschlag besteht aus Harnsäure. Zur Bestätigung prüft man den Niederschlag nach §. 33. Ende. Von der abgegossenen salzsauren Flüssigkeit wird ein Theil mit Platinchlorid versetzt, einige Zeit stehn gelassen; ein gelber Niederschlag kann Ammonium- und Kaliumplatinchlorid enthalten. Man prüft, nachdem er mit Alkohol gewaschen und getrocknet ist, ob er, im trocknen Kölbchen erhitzt, Salmiaknebel sublimiren lässt, oder nicht. Die übrige salzsaure Flüssigkeit wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und einige Zeit stehn gelassen; von ausgeschiedenen Krystallen giesst man darauf die Flüssigkeit ab und untersucht die Krystalle rücksichtlich ihrer mikroskopischen Form und ihres Verhaltens zu Essigsäure u. s. w.; sie werden sich wie phosphorsaure Ammoniak-Magnesia verhalten. Die abgegossene ammoniakalische Flüssigkeit verdunstet man zur Trockne, erhitzt zum Glühen und prüft den Rückstand am reinen, angefeuchteten Platindraht in der Flamme auf Natrongehalt.

2. Die in 1. in heissem Wasser nicht gelösten Stoffe des Steins werden in ein Becherglas gespült und mit verdünnter Salzsäure übergossen — Aufbrausen dabei zeigt Kohlensäure an. Man lässt etwa 12 Stunden stehn, filtrirt dann und wäscht mit Wasser aus. Die Lösung kann enthalten: Kalk, Magnesia, Eisen, Phosphorsäure, Oxalsäure, Ammoniak, Cystin, Spuren von Schleim und Albuminstoffen.

3. Einen Theil dieser Lösung concentrirt man möglichst

im Wasserbade, bringt die concentrirte Lösung in ein Probirglas, filtrirt, wenn die Flüssigkeit trübe ist, fügt dann ein paar Tropfen Platinchlorid hinzu und lässt einige Stunden stehn. Ist Ammoniak zugegen, so wird sich dann ein gelber Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid gebildet haben, den man wie oben nach Waschen mit Alkohol und Trocknen im Glaskölbchen trocken erhitzt, und auf Sublimation von Chlorammonium prüft.

4. Die übrige Lösung versetzt man mit Aetzammoniak bis zur stark alkalischen Reaction und lässt bedeckt einige Stunden stehn. Der Niederschlag kann enthalten: Phosphorsäure, Oxalsäure, Magnesia, Eisenoxyd, Kalk; die Lösung dagegen kann enthalten: Cystin, Kalk, Magnesia. Man filtrirt die Lösung schnell unter möglichster Abhaltung atmosphärischer Kohlensäure, wäscht mit ausgekochtem Wasser und etwas Ammoniak aus.

5. Ein Theil der in 4. erhaltenen Lösung wird mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk (der im Steine an Kohlensäure gebunden war) geprüft, ein entstandener Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit einem Tropfen phosphorsauren Natron auf Magnesia untersucht.

6. Die übrige in 4. erhaltene Lösung wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand auf Cystin untersucht 1) durch Beobachtung der Krystalle unter dem Mikroskope, 2) durch Erhitzen mit Alkalilauge auf Silberblech.

7. Der in 4. erhaltene Niederschlag wird mittelst der Spritzflasche mit Wasser in ein Becherglas gebracht und Essigsäure im Ueberschusse hinzugefügt; löst sich ein Theil des Niederschlages nicht in Essigsäure, so kann derselbe aus phosphorsaurem Eisenoxyd und oxalsaurem Kalke bestehen.

8. Der in Essigsäure unlösliche Theil des Niederschlages in 7. wird abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen, dann

in ein Porzellantiegelchen gespült, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der feste Rückstand geglüht und nach Erkalten mit Essigsäure übergossen. Löst er sich ganz oder theilweise in Essigsäure unter Aufbrausen und giebt die nöthigenfalls filtrirte essigsaure Lösung mit oxalsaurem Ammoniak einen weissen Niederschlag, so war im untersuchten Steine oxalsaurer Kalk enthalten. Den durch Essigsäure nicht gelösten Glührückstand löst man in einem Tropfen Salzsäure und ein wenig Wasser und prüft mit Ferrocyankalium auf Eisenoxyd.

9. Die in 7. erhaltene essigsaure Lösung wird mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk geprüft, der Kalk vollständig damit ausgefällt, abfiltrirt, das Filtrat mit Aetzammoniak wieder alkalisch gemacht einige Stunden stehen gelassen. Hat sich ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia gebildet, so wird er abfiltrirt und das Filtrat mit Chlorammonium und etwas schwefelsaurer Magnesia auf Phosphorsäure, die dem Kalke zugehört, geprüft.

10. Die in 2. von Salzsäure nicht gelösten Stoffe können nur Kieselsäure (?), Harnsäure und Xanthin sein. Kieselsäure bleibt als schwer weiss zu brennende Asche beim Verbrennen einer Probe auf Platinblech, Harnsäure und Xanthin können durch Behandeln mit Aetzammoniak von einander geschieden werden; ihr Verhalten beim Abdampfen mit Salpetersäure und Zusatz von Alkali zum Verdampfungsrückstande giebt ein weiteres Unterscheidungsmerkmal.

Anmerkung I. Ist der Wasserextract in 1. reich an Harnsäure, so ist viel harnsaures Natron vorhanden. Die freie Harnsäure und harnsaures Ammoniak lösen sich viel schwerer in heissem Wasser als das Natronsalz. Die Erden des Salzsäureextractes, welche in 5 gefunden wurden, sind im Steine als kohlensaure Salze enthalten gewesen; die in der essigsauren Lösung in 9. erhaltenen Niederschläge geben das Vorhandensein der phosphorsauren Erden an.

Anmerkung II. Kleine Concretionen in der Substanz der Niere, besonders in den Spitzen der Pyramiden, in den kleinen Gefässen und disseminirt in Schleimhäuten u. s. w. werden mikroskopisch auf ihr Verhalten gegen Essigsäure, Salzsäure, Aetznatron, Ammoniak, schwache Jodlösung und Jodlösung und Schwefelsäure geprüft. Die in den Spitzen der Pyramiden so häufigen Infarcte phosphorsaurer Erden lösen sich in Essigsäure sehr langsam, viel schneller in Salzsäure unter Hinterlassung von etwas meist unregelmässig geformter organischer Substanz. Harnsaure Salze scheinen sich in den Säuren zunächst zu lösen, geben aber dann Krystalle von Harnsäure beim längeren Stehn (Bestätigung durch Murexidprobe, Löslichkeit in Natron, Unlöslichkeit in Ammoniak), phosphorsaure Salze lösen sich nicht in Natron oder Ammoniak, dagegen lösen sich Farbstoffe in diesen Flüssigkeiten.

§. 105.

Quantitative Analyse der Concretionen in den Harnwegen.

Von dem im Achatmörser möglichst fein pulverisirten Steine, Gries u. s. w. wägt man, wenn hinlängliches Material zu Gebote steht, 1 bis 2 grm. ab, trocknet dasselbe zunächst im Luftbade bei 110°, wägt abermals nach dem Erkalten; der Gewichtsunterschied beider Wägungen giebt das Gewicht des hygroskopischen Wassers (auch etwas Ammoniak kann dabei entweichen).

Die Analyse wird im Uebrigen nach derselben Methode der Trennung der einzelnen im Steine enthaltenen Stoffe ausgeführt, als die im vorigen Paragraphen erläuterte qualitative Untersuchung.

1. Das getrocknete Pulver wird in heisses Wasser eingetragen, einige Zeit im Kochen erhalten, heiss filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird im Wasserbade in einer Porcellanschale concentrirt, dann im Becherglase mit Salzsäure stark sauer gemacht und nach 12stündigem Stehen die ausgeschiedene Harnsäure auf gewogenem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen,

Filter und Harnsäure bei 120° getrocknet und nach dem Erkalten über Schwefelsäure gewogen. Das Filtrat aber wird wiederum concentrirt mit Ammoniak in einem Becherglase alkalisch gemacht und nach einigen Stunden Stehens die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia abfiltrirt durch kleines Filter, mit sehr verdünntem Ammoniak gewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen; das Filtrat endlich im Wasserbade concentrirt in einen Tiegel gebracht, völlig getrocknet und geglüht bis zur völligen Verjagung des Chlorammonium, dann nach Erkalten gewogen.

2. Die von kochendem Wasser nicht gelösten Stoffe des Steins werden im Becherglase mit verdünnter Salzsäure übergossen und das Gemenge 12 Stunden stehen gelassen. Die ausgeschiedene Harnsäure oder Xanthin werden auf gewogenem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, bei 120° getrocknet und nach Erkalten über Schwefelsäure gewogen. Sollten wirklich beide nebeneinander in einem Steine vorkommen, so könnte man dann durch Aetzammoniak das Xanthin lösen und nach Verdunsten der ammoniakalischen Lösung wägen. Etwaige Beimengungen von Kieselsäure erhält man dann durch Veraschen der gewogenen Substanzen isolirt.

3. Die Analyse der salzsauren Lösung, welche in 2. erhalten wird, geschieht wie eine Aschenanalyse nach den Vorschriften, die in §. 104 und schon in §§. 53 und 54 gegeben sind. Oxalsauren Kalk und phosphorsaures Eisenoxyd wägt man als kohlensauren Kalk + phosphorsaures Eisenoxyd nach dem Glühen, und es ist nöthig, durch ein wenig kohlensaures Ammoniak die ausgetriebene Kohlensäure zu restituiren, nochmals zum schwachen Rothglühen zu erhitzen, dann erkalten zu lassen und zu wägen; man löst dann den kohlensauren Kalk in Essigsäure, filtrirt durch kleines Filter, wäscht mit etwas Wasser aus, trocknet und glüht Filter und phosphorsaures Eisenoxyd und

wägt den Glührückstand nach dem Erkalten. Fehlt das phosphorsaure Eisenoxyd, so kann man den aufgewogenen Filter bei 100° getrockneten oxalsauren Kalk direct wägen.

4. Steine, welche Cystin enthalten, bestehen fast ganz aus diesem Stoffe, und man kann dann dasselbe durch Aetzammoniak aus den pulverisirten Concretionen extrahiren, durch Verdunsten der ammoniakalischen Lösung rein erhalten und wägen. Sollte es sich dagegen mit anderen Stoffen gemengt in Steinen, Sedimenten u. s. w. finden, so würde man es nach §. 104. 4. von allen Stoffen, ausser etwa Kalk und Magnesia, getrennt in ammoniakalischer Lösung erhalten. Macht man diese Lösung durch Zusatz von Essigsäure deutlich sauer, so wird Cystin gefällt, die Erden dagegen in Lösung gebracht; man kann es somit durch Filtriren, Sammeln auf gewogenem Filter, Trocknen zur Bestimmung seines Gewichts isoliren.

5. In einer besonderen Portion des Concrementes ist Ammoniak zu bestimmen, wenn dasselbe durch die qualitatische Analyse ermittelt war. Man löst zu diesem Zwecke eine nicht zu kleine gewogene (nicht getrocknete) Portion des Pulvers in nicht zu viel verdünnter Salzsäure, lässt 12 Stunden stehn, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Alkohol, filtrirt etwa entstandene Niederschläge ab, fällt das Filtrat mit Platinchlorid, lässt wieder 12 Stunden bedeckt stehn, filtrirt durch ein kleines gewogenes Filter, wäscht dann mit Alkohol aus, sammelt den Niederschlag auf dem Filter, trocknet bei 100°, lässt über Schwefelsäure erkalten und wägt.

6. In einer dritten Portion des gepulverten Concrementes bestimmt man die Kohlensäure im Will-Fresenius'schen Apparate; vergl. §. 54 Ende.

Die quantitative Analyse dieser Concretionen würde sehr mühsam sein, wenn wirklich alle verschiedenen für dieselben angegebenen Stoffe zusammen vorkämen; dies

scheint aber nicht der Fall zu sein, und die Analyse vereinfacht sich deshalb bedeutend.

Berechnung der Analyse.

Im Wasserextracte der Concretionen werden die Gewichte eines Theils der Harnsäure, der pyrophosphorsauren Magnesia und des Chlornatrium gefunden. Die pyrophosphorsaure Magnesia berechnet man als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, das Chlornatrium als Natron und verrechnet dies Natron auf Harnsäure als saures harnsaures Natron. Die hierbei übrigbleibende Harnsäure kann als freie Säure oder als Ammoniaksalz gelöst gewesen sein, sie wird zu dem Gewicht der Harnsäure addirt, welches im weitern Verlaufe der Analyse gewonnen wird.

Das Gewicht des phosphorsauren Eisenoxyds wird direct gefunden (nach Abzug der Filterasche), subtrahirt man dasselbe vom Gewichte des kohlensauren Kalks + phosphorsaurem Eisenoxyd, so erhält man den kohlensauren Kalk, und aus diesem findet man den oxalsauren Kalk durch das Verhältniss ihrer Aequivalente.

Die gefundene Kohlensäure wird auf Kalk (welcher durch Aetzammoniak nicht gefällt war) berechnet nach ihren Aequivalenten als $C^2O^4, 2CaO$. Die pyrophosphorsaure Magnesia (durch Fällung mittelst Aetzammoniak gewonnen) als phosphorsaure Magnesia-Ammoniak mit dem Gewicht dieses Salzes, welches im Wasserextracte gefunden wurde, addirt. Die durch Fällung mit schwefelsaurer Magnesia erhaltene pyrophosphorsaure Magnesia giebt das Gewicht der an Kalk gebundenen Phosphorsäure, als $PO^5, 3CaO$ zu berechnen. Ist mehr Ammoniak gefunden, als dem phosphorsauren Doppelsalze entspricht, so ist dasselbe als saures harnsaures Ammoniak in Rechnung zu bringen.

Endlich werden die ganzen gefundenen Werthe auf 100 Grm. Substanz der frischen Concretion berechnet.

Anmerkung. Zeigt ein Stein auf Durchschnitt verschieden consistente und verschieden gefärbte Schichten, so untersucht man die Schichten gesondert von einander.

§. 106.

Analyse der Gallensteine.

Die am häufigsten in der Gallenblase sich findenden Concretionen sind eckige oder rundliche Steine von geringem spec. Gewichte, bestehend aus Cholesterin, wenig anorganischen Stoffen, Schleim und Gallenfarbstoff, doch kommen auch Concretionen in den Gallenwegen nicht selten vor, welche aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalke bestehn; oxalsaurer Kalk als Bestandtheil von Gallensteinen ist sehr selten.

Qualitative Untersuchung.

Das Pulver der im Achatmörser zerriebenen Concremente wird zunächst durch Waschen mit kaltem Wasser von noch anhängender Galle befreit; man bringt dann das Pulver in Alkohol, erhitzt zum Kochen und filtrirt kochend, und wiederholt dieses Verfahren, bis keine Lösung durch Alkohol mehr erfolgt. Beim Erkalten des Filtrates scheidet sich das Cholesterin krystallinisch aus und wird an seinen Eigenschaften nach §. 39 leicht erkannt. Die in Alkohol nicht gelösten Substanzen behandelt man mit Aetzammoniak, welches Gallenfarbstoff und Schleim grösstentheils löst. Die noch übrig bleibenden Stoffe werden getrocknet, dann mit Salzsäure übergossen — Aufbrausen zeigt Kohlensäure an; die salzsaure Lösung mit Aetzammoniak gefällt, durch Essigsäure wieder gelöst, hinterlässt oxalsauren Kalk oder phosphorsaures Eisenoxyd, welche nach demselben Verfahren getrennt werden, als es im vorigen Paragraphen für Harnblasensteine angegeben ist. In der essigsauren Lösung untersucht man nach §. 53. auf Phosphorsäure, Kalk, Magnesia.

Quantitative Untersuchung.

Die trockne Substanz und Asche werden ebenso durch Trocknen des Pulvers bei 110° bis 120° ermittelt, wie es in dem vorigen Paragraphen für Harnsteine angegeben ist. Man extrahirt das Pulver mit kaltem Wasser, filtrirt durch gewogenes Filter, wäscht mit Wasser aus, trocknet Filter und Pulver bei 110° bis 120° und wägt abermals, der Unterschied im Gewicht des Pulvers giebt das Gewicht der durch Wasser entfernten Galle. Man bringt jetzt das Pulver in einen Kolben, ohne das Filter zu verletzen (es macht nichts aus, wenn etwas Pulver am Filter zurückbleibt), schüttet Alkohol auf, erhitzt zum Kochen, filtrirt kochend heiss, wiederholt diese Extraction, so lange sich noch etwas löst (Spuren von Gallenfarbstoff sind nicht zu beachten), wäscht endlich das Pulver mit einem Gemisch von Alkohol und Aether auf das Filter, wäscht mit diesem Gemisch auch das Filter noch sorgfältig aus, trocknet dann das Filter abermals bei 110° bis 120° und wägt nach Erkalten über Schwefelsäure. Ist kein oxalsaurer Kalk vorhanden, so kann man nun sofort Filter und Rückstand veraschen und nach §§. 53 und 54 die Aschenbestandtheile bestimmen; ist dagegen oxalsaurer Kalk vorhanden, so löst man mit verdünnter Salzsäure den Rückstand, wäscht das Ungelöste mit Wasser aus, trocknet und wägt abermals den Rückstand und bestimmt in der salzsauren Lösung die oxalsauren und phosphorsauren Verbindungen, wie es im vorigen Paragraphen angegeben ist.

Das Alkohol-Aetherextract verdunstet man im Wasserbade zur Trockne, extrahirt dann mit schwachem kalten Alkohol, sammelt das ungelöst bleibende Cholesterin auf gewogenem Filter, trocknet zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, endlich bei 110° und wägt nach Erkalten über Schwefelsäure. Die Berechnung der Analyse ergiebt sich von selbst.

Tabelle I.

Volumina und specifische Gewichte des Wassers bei den verschiedenen Temperaturen nach Kopp

(Lehrbuch d. physic. u. theor. Chemie v. Buff, Kopp, Zaminer 1857. p. 204).

Temperatur. Grade.	A. Volumen des Wassers (bei 0° = 1).	B. Spec. Gewicht des Wassers (bei 0° = 1).	Temperatur. Grade.	A. Volumen des Wassers (bei 0° = 1).	B. Spec. Gewicht des Wassers (bei 0° = 1).
0	1,00000	1,000000	17	1,00101	0,998992
1	0,99995	1,000053	18	1,00118	0,998817
2	0,99991	1,000092	19	1,00137	0,998631
3	0,99989	1,000115	20	1,00157	0,998435
4	0,99988	1,000123	21	1.00178	0,998228
5	0,99988	1,000117	22	1,00200	0,998010
6	0,99990	1,000097	23	1,00223	0,997780
7	0,99994	1,000062	24	1,00247	0,997541
8	0,99999	1,000014	25	1,00271	0,997293
9	1,00005	0,999952	26	1,00295	0,997035
10	1,00012	0,999876	27	1,00319	0,996767
11	1,00021	0,999785	28	1,00347	0,996489
12	1,00031	0,999686	29	1,00376	0,996202
13	1,00043	0,999572	30	1,00406	0,995908
14	1,00056	0,999445	35	1,00570	
15	1,00070	0,999306	40	1,00753	
16	1,00085	0,999155			

Tabelle

Aequivalente: **Wasserstoff** H = 1,00. **Kohlenstoff** C = 6,00.
Phosphor P = 31,36. **Chlor** Cl = 35,46. **Kalium** K =
Magnesium Mg = 12,00.

Gefunden:	Gesucht:	1	2
Chlorsilber AgCl	Chlor Cl	0,24724	0,49448
Chlorsilber AgCl	Chlorwasserstoff ClH	0,25421	0,50842
Schwefelsaurer Baryt S^2O^6, 2 BaO	Schwefelsäure S^2O^6	0,34309	0,68619
Schwefelsaurer Baryt S^2O^6, 2 BaO	Schwefel S^2	0,13724	0,27447
Schwefelsaurer Baryt S^2O^6, 2 BaO	Taurocholsäure $C^{52}H^{45}NO^{14}S^2$	2,20859	4,41719
Kaliumplatinchlorid $PtKCl^3$	Kali KO	0,19272	0,38545
Kaliumplatinchlorid $PtKCl^3$	Chlorkalium KCl	0,30507	0,61015
Ammoniumplatinchlorid $PtNH^4Cl^3$	Ammoniak NH^3	0,07614	0,15228
Platin Pt	Ammoniak NH^3	0,17182	0,34364
Kohlensaurer Kalk C^2O^4, 2 CaO	Kalk 2 CaO	0,56000	1,12000
Kohlensaurer Kalk $1\frac{1}{2}$ (C^2O^4, 2 CaO)	Phosphorsaurer Kalk PO^5, 3 CaO	1,03573	2,07147
Kohlensaurer Kalk C^2O^4, 2 CaO	Oxalsaurer Kalk C^4O^6, 2 CaO, 2 aq.	1,46000	2,92000
Pyrophosphorsaure Magnesia PO^5, 2 MgO	Magnesia 2 MgO	0,35936	0,71872
Pyrophosphorsaure Magnesia PO^5, 2 MgO	Phosphorsäure PO^5	0,64064	1,28128

Chlorkalium : Kaliumplatinchlorid
KCl : $PtKCl^3$ } = 1 : 3,278; Pyrophosphors. Magnesia :
PO^5, 2 MgO :
Pyrophosphors. Magnesia :
PO^5, 2 MgO :

Anmerkung. In dieser Tabelle befinden sich in der obersten Querreihe
unter einer jeden derselben das ihr entsprechende
Die nicht mit dem Zeichen * bezeichneten Zahlen sind

II.

Sauerstoff O = 8,00. **Stickstoff** N = 14,00. **Schwefel** S = 16,00.
39,11. **Natrium** Na = 23,00. **Calcium** Ca = 20,00.
Eisen Fe = 28,00.

3	4	5	6	7	8	9
0,74172	0,98896	1,23620	1,48344	1,73068	1,97792	2,22516
0,76263	1,01684	1,27105	1,52526	1,77947	2,03368	2,28789
1,02929	1,37238	1,71548	2,05857	2,40167	2,74476	3,08786
0,41171	0,54894	0,68618	0,82342	0,96066	1,09789	1,23513
6,62578	8,83438	11,04297	13,25156	15,46016	17,66875	19,87735*
0,57817	0,77090	0,96362	1,15634	1,34907	1,54179	1,73452
0,91522	1,22030	1,52537	1,83044	2,13552	2,44059	2,74567
0,22842	0,30456	0,38070	0,45684	0,53299	0,60913	0,68527
0,51546	0,68728	0,85911	1,03093	1,20275	1,37457	1,54639*
1,68000	2,24000	2,80000	3,36000	3,92000	4,48000	5,04000
3,10720	4,14293	5,17867	6,21440	7,25013	8,28586	9,32160*
4,38000	5,84000	7,30000	8,76000	10,22000	11,68000	13,14000*
1,07808	1,43744	1,79680	2,15616	2,51552	2,87488	3,23424
1,92192	2,56256	3,20320	3,84384	4,48448	5,12512	5,76576

Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia (gewöhnl. Temp.) PO^5, 2 MgO, NH^4O, 12 aq. } = 1 : 2,2033 *

Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia (bei 100°) PO^5, 2 MgO, NH^4O, 2 aq. } = 1 : 1,30532 *

die Zahlen des Gewichtes der gefundenen Verbindung, in der Columne
Gewicht des gesuchten Körpers.
aus R. Fresenius, Anleitung zur quantit. Anal., 3. Aufl. 1854, entlehnt.

Gedruckt bei Julius Sittenfeld in Berlin.

